Untersuchungen über den Aufbau zinnhaltiger Halogenidleuchtstoffe

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

JOSEPH RUDOLPH

aus Königshütte O./S.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juni 1939

Tag der Promotion: [redacted]

15. November 1939

N 85

Referenten: Prof. Dr. H. A. Stuart
Prof. Dr. E. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

gewidmet

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	
Vorstellungen vom Aufbau der Leuchtstoffe	1
1. Lenard, Tomaschek	
2. Tiede, Schleede, Riehl	
3. Schenck, Fromherz, Pohl	
II. Ziel und Gegenstand der Arbeit	6
1. Untersuchung der Frage nach dem Aufbau der Leuchtstoffe auf Grund der spektralen Erregungsverteilung der Leuchtstoffe	
2. Die Zinn-haltigen Leuchtstoffe	
III. Messung der ultravioletten Absorption der Sn-haltigen Kaliumhalogenide	12
1. Grundlagen der Absorptionsmessungen	
2. Meßanordnung: Lichtquelle, Monochromator, Photozelle, Verstärkeranordnung, Fehlerbesprechung	
3. Messungen und Ergebnisse	
IV. Messung der spektralen Erregungsverteilung	25
1. Vorbedingungen für die Messungen	
2. Meßverfahren	
3. Meßergebnisse	
V. Messung der spektralen Absorption der wässrigen, Zinn-haltigen Halogenidlösungen	36
1. Zusammensetzung und Herstellung der Lösungen	
2. Messungen und Ergebnisse	
VI. Erörterung der Meßerbegnisse	43
1. Betrachtungen über den Aufbau der Leuchtstoffe	
Die Form der Leuchtzentren	
Die Zahl der Zentren	
2. Betrachtungen über den Leuchtvorgang	
Der Erregungsvorgang	
Der Emissionsvorgang	
Zusammenfassung	54
Schrifttumsverzeichnis	56

I. Einleitung

Vorstellungen vom Aufbau der Leuchtstoffe.

Als Leuchtstoffe werden allgemein solche Stoffe bezeichnet, welche die Fähigkeit besitzen, die ihnen durch Absorption von Licht, von radioaktiven, Röntgen- oder Elektronenstrahlen zugeführte Energie wieder in Form von Licht auszustrahlen. Das wesentliche Merkmal des bei weitem größten Teiles dieser Stoffe, nämlich der anorganischen Fremdstoffluminophore, auf welche die folgenden Betrachtungen sich ausschließlich beziehen, ist das Vorhandensein einer den Grundstoff bildenden Masse, in welche geringe Mengen eines Schwermetalles als "Aktivator" eingebaut sind. Die Frage nach der Art dieses Einbaues und damit nach der Beschaffenheit der für das Leuchten maßgebenden "Leuchtzentren" und die Frage nach der Art des Leuchtvorganges sind Gegenstand einer Reihe von Arbeiten gewesen.

Bestimmte Vorstellungen über den Aufbau der Leuchtstoffe sind erstmalig von Lenard[1)] im Rahmen seiner grundlegenden Untersuchungen über die Sulfidphosphore gegeben worden. Lenard gelangte auf Grund seiner Arbeiten zu der Auffassung, dass die für das Leuchten verantwortlichen Leuchtzentren komplizierte Gebilde seien, bestehend aus einer großen Anzahl von Molekülen des Grundstoffes, in welche das Schwermetall eingebettet ist. Diese etwa ringförmig gedachten, sperrigen Molekülkomplexe, deren Größe mit zunehmender Nachleuchtdauer der Phosphore bis zu 10^5 und mehr Molekülen ansteigen kann, liegen nach Lenard isoliert in der nicht leuchtfähigen Grundmasse eingebaut. Absorption von kurzwelligem Licht in diesen Zentren führt zur Abspaltung von Elektronen aus dem Schwermetall. Die freigemachten Elektronen werden für einige Zeit in der Umgebung der Zentren festgehalten. Erst infolge der Wärmebewegung der einzelnen Bestandteile werden sie schließlich losgeschüttelt und kehren wieder in ihre ursprüngliche Lage zurück. Dieser Rückgang vollzieht sich unter Aussendung von Licht, das langwelliger als das eingestrahlte Licht ist.

Die Lenardschen Vorstellungen erfuhren durch die Gedanken T o m a s c h e k s[2] eine Erweiterung. Nach der Auffassung Tomascheks besteht ein Phosphoreszenzzentrum aus einem größeren Komplex von Molekülen (Gitterblock), an welchen ein vom Schwermetall gebildeter "Leuchtkomplex" nach Art einer lockeren Anlagerungsverbindung angeheftet ist. Entsprechend dieser Zweiteilung des Zentrums wird auch eine räumliche Trennung zwischen Absorptions- und Emissionsvorgang angenommen. Nicht im Schwermetallion, sondern im Molekülkomplex liegt der Angriffspunkt der Elektronenabspaltung; hier wird die absorbierte Energie gespeichert und durch Stöße zweiter Art an den vom Schwermetall gebildeten Leuchtkomplex abgegeben. Wie bei der Auffassung Lenards besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Größe der Leuchtzentren und der Dauer des Abklingens der Phosphore insofern, als große Nachleuchtdauer Zentren großen Umfanges, kurz andauerndes Nachleuchten kleinen Zentren entspricht. Dieses bedeutet dann im Grenzfall, daß das Zentrum für die nicht nachleuchtenden Fluorophore geringste Ausdehnung besitzen muß. Dementsprechend erklärt Tomaschek den Fluoreszenzvorgang durch unmittelbaren Angriff der Lichtabsorption am Schwermetall.

Eine Vereinfachung in Hinsicht auf den Bau der Leuchtzentren enthält die "Gitterbauvorstellung" von S c h l e e d e[3]. Danach findet ein Einbau des Aktivators im Kristallgitter des Grundstoffes, also etwa in den Sulfiden der Erdalkalien, durch Ersatz einzelner Atome des Grundgitters durch die Schwermetallatome bzw. Ionen nach Art eines isomorphen Einbaues statt. Dieser Einbau der an sich gitterfremden Metallatome hat zur Folge, daß die freien Gittervalenzen des umgebenden Grundgitters nicht völlig abgesättigt werden und damit ihre Elektronensysteme gestört sind. Diese Einbaustellen sollen den Lenardschen Leuchtzentren entsprechen. Die Schleedesche Auffassung, die auch die Erscheinung der Druckzerstörung zu deuten vermag, läßt ferner die Berücksichtigung der Tatsache zu, daß unter den als Aktivatoren wirksamen Metallen für die einzelnen Grundstoffe eine bestimmte Auswahl herrscht.

Dieser selektiven Eignung der Metalle zum Aktivator wird

noch mehr Rechnung getragen durch die Anschauungen T i e d e s[4]. Auf Grund seiner Untersuchungen über die Diffusionsfähigkeit von wirksamen Schwermetallen in Sulfide, insbesondere ZnS und CdS, bei relativ niedrigen Temperaturen kommt Tiede zu der Annahme, daß der Einbau des Fremdmetalles nicht durch einfachen Platzwechsel im Grundgitter erfolgt. Vielmehr wird der Sitz der Fremdmetallatome in den Fehlbau- oder Lockerstellen des Grundgitters angenommen, welche nach der Smekalschen Theorie[5] als besonderes Merkmal aller Realkristalle angesehen werden können. Tiede gelangt zu der Annahme, daß für die Möglichkeit der Bildung eines Leuchtstoffes die absolute Größe des Schwermetallatoms maßgebend ist, und er stellt die allgemeine Regel auf, daß der Atomradius eines wirksamen Metalles nicht oder nicht viel größer als der Atomradius des metallischen Elementes im Grundgitter sein darf.

Anknüpfend an die durch die experimentellen Befunde wohl bestätigte Tiedesche Regel hat in neuerer Zeit R i e h l[6] an Hand von Diffusionsversuchen, insbesondere unter Verwendung von radicaktivem Pb und Bi und von ZnS als Grundstoff, die allgemeinere Bedeutung der Tiedeschen Regel bewiesen insofern, als er zeigen konnte, daß die genannten großräumigen Metalle Pb und Bi im ZnS nicht nur nicht wirksam sind, sondern gar nicht erst eingebaut werden. Hinsichtlich der Art des Einbaues der anderen wirksamen Schwermetalle, wie Ag und Cu, gelangt Riehl auf Grund seiner Untersuchungen über die Druckzerstörung zu der Auffassung, daß eine Unterbringung des aktivierenden Metalles innerhalb der unbesetzten, von den S''-Ionen gebildeten Tetraeder des ZnS-Gitters stattfindet. Im übrigen kann bei Abwesenheit eines Fremdmetalles auch das Zn selbst an diesen Stellen des Gitters "fehlplaziert" sein und damit die Rolle des Aktivators übernehmen. Auf diese Weise wird das Reinstoffleuchten des ZnS erklärt. Die Fehlplazierung eines Atoms oder Ions ist also nach Riehl die Ursache für das Zustandekommen der Leuchtfähigkeit. In Hinsicht auf den Leuchtvorgang gelangt Riehl, gestützt auf seine experimentellen Untersuchungen über die Erregbarkeit von ZnS- und anderen Phosphoren mit Hilfe von α-Strahlen, zu der Auffassung, daß sowohl bei α-Strahlen, wie auch bei Lichterregung die Erregungsenergie

nicht vom Schwermetallatom, sondern von allen (nicht irgendwelchen bevorzugten) Zn- und S-Atomen aufgenommen wird. Die Uebertragung der Energie auf die Zentren ist dabei wie bei Tomaschek etwa durch Stöße zweiter Art zu denken.

Die Frage des Leuchtstoffaufbaues ist in neuester Zeit von der rein chemischen Seite durch S c h e n c k und seine Mitarbeiter[7] in Angriff genommen worden. Schenck konnte an Hand seiner Untersuchungen über den isothermen Abbau von - den Lenardphosphoren entsprechenden - Erdalkali-Schwermetall-Sulfid-Mischungen mit Hilfe von Wasserstoff den Nachweis des Vorhandenseins Wernerscher Schwermetallkomplexe ganz bestimmter Zusammensetzung erbringen. Diese wohl definierten Komplexverbindungen, z. B. der Art $Ca_2(Sb_2S_5)$, sollen die Zentren bilden, an denen die Leuchtreaktion erfolgt. Für diese werden bestimmte Mechanismen aufgestellt. Aehnlich wie es Tomaschek schon angenommen hatte, sieht Schenck im Schwefelion den Elektronenspender. Und zwar sind hier die im Schwermetallkomplex gebundenen Schwefelionen die bevorzugten Stellen der Elektronenablösung. Die freigemachten Elektronen wandern zu den in "äusserer Sphäre" gebundenen Erdalkali-Ionen und neutralisieren diese zu einfach positiv geladenen Ionen oder zu freien Atomen. Das eines oder mehrerer Elektronen beraubte Komplexion bleibt entweder als neutrales Radikal oder elektronenärmeres Anion zurück. Die Rückbildung des Ausgangszustandes vollzieht sich unter Lichtaussendung. Entsprechend dieser Vorstellung läßt sich der Leuchtvorgang, z. B. für den CaS-Sb-Phosphor, auf folgende Formel bringen:

$$2\ Ca^{\cdot\cdot} + Sb_2S_5^{''''} \underset{\text{Emission}}{\overset{\text{Belichtung}}{\rightleftharpoons}} 2\ Ca + Sb_2S_5.$$

Die Sulfidphosphore bilden demnach in gewissem Sinne den galvanischen Elementen vergleichbare "Lichtakkumulatoren".

Unabhängig von der auf chemische Untersuchungen gegründeten Schenckschen Auffassung der komplexartigen Beschaffenheit der Leuchtzentren in den Sulfidphosphoren wurden ähnliche Vor-

stellungen von F r o m h e r z [8] für die Gruppe der Alkalihalogenidleuchtstoffe auf Grund optischer Untersuchungen gewonnen. Die Tatsache, daß die im allgemeinen stark deformierenden Schwermetallionen große Neigung zur Bildung komplexer Halogenverbindungen besitzen, veranlaßte Fromherz zu der Auffassung, daß ähnlich wie bei der unter Komplexbildung verlaufenden Auflösung vieler Schwermetallhalogenide in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen auch in den kristallinen Alkalihalogenidleuchtstoffen das Schwermetall in Form gesättigter Komplexverbindungen "aufgelöst" wird. Den Nachweis solcher koordinativ gesättigter Komplexe im kristallinen Leuchtstoff erbrachte Fromherz auf optischem Wege, auf Grund eines Vergleiches der UV-Absorption der kristallinen Leuchtstoffe einerseits mit der UV-Absorption der entsprechenden wässrigen Lösungen andererseits. Die Absorption einer Reihe von Alkalihalogenidleuchtstoffen im kristallinen Zustand wurde von P o h l , H i l s c h und Mitarbeitern für das UV-Gebiet eingehend untersucht. Wie Hilsch[9] zuerst an den Tl-haltigen Leuchtstoffen zeigen konnte, ist für die Alkalihalogenidleuchtstoffe in optischer Hinsicht die Tatsache von Bedeutung, daß das zum Leuchtvorgang führende Absorptionsgebiet nicht - wie bei den Sulfidleuchtstoffen - von der Eigenabsorption des Grundstoffes überdeckt wird. Dieses Absorptionsspektrum außerhalb des Eigenfrequenzgebietes des Grundstoffes, welches an einkristallinen Leuchtstoffen ausgemessen wurde, zeichnet sich überdies durch Einfachheit aus. Es besteht bei allen bisher untersuchten Leuchtstoffen, - das sind solche mit den Metallen Tl[9),10)], Pb[9)], Cu[11),12),13)] und Ag[11)], - aus mehreren - meist zwei - scharfen Absorptionsbanden. Dieses Absorptionsspektrum wurde von den genannten Verfassern den Schwermetallen direkt zugeordnet, und es wurde ein mischkristallartiger Einbau des Aktivators angenommen. Fromherz konnte nun zeigen, daß die wässrigen Lösungen von Alkalihalogeniden mit geringem Zusatz des entsprechenden Halogenides eines Schwermetalles charakteristische Absorptionsbanden im langwelligen UV aufweisen, welche bestimmten Schwermetallkomplexen von der allgemeinen Form ($Me\ Hal_x$) zuzuordnen sind. Diese Absorptionsbanden stimmen hinsichtlich ihrer

spektralen Lage und ihrer Form mit den von Hilsch und Pohl gemessenen Absorptionsbanden der entsprechenden einkristallinen Halogenidphosphore überein. Die Uebereinstimmung im Absorptionsbandensystem von wässriger Lösung und kristallinem Leuchtstoff zeigte sich für alle von Pohl und seinen Mitarbeitern untersuchten Alkalihalogenidleuchtstoffe. Somit ist sichergestellt, daß die für die Erscheinungsformen der Absorption und Emission verantwortlichen Leuchtzentren in den bisher untersuchten Alkalihalogenidleuchtstoffen den aus einem Schwermetall als Zentralion und mehreren in "innerer Sphäre" gebundenen Halogenionen bestehenden Komplexen ähnlich sind. Freilich ist damit die Frage der Unterbringung dieser Komplexionen im Grundgitter noch offen. Von kristallographischen Betrachtungen ausgehend sieht S e i f e r t[14] eine Lösung der Frage in einem Einbau der Komplexionen nach der Art der Bildung anomaler Mischkristalle. Völlig offen bleibt noch für die Alkalihalogenidleuchtstoffe die Frage des Absorptions- und Emissionsvorganges. Doch bieten die Halogenidleuchtstoffe dank ihres in optsicher Beziehung einfachen Charakters am ehesten eine Möglichkeit zur Lösung auch dieser Frage.

II. Ziel.und Gegenstand der Untersuchung.

Nach den Untersuchungen von Pohl und Hilsch einerseits und Fromherz andererseits besteht die Möglichkeit eines einwandfreien Nachweises der Zentrenbeschaffenheit von Leuchtstoffen im Vergleich der Lichtabsorption eines festen Leuchtstoffes mit der Absorption einer Lösung der den Leuchtstoff bildenden Bestandteile, wobei vorausgesetzt wird, daß eine Zuordnung des Absorptionsspektrums der Lösung zu irgendeinem Molekülsystem, wie etwa Schwermetallkomplexen, möglich ist.

Ein solches Nachweisverfahren hat aber zwei grundlegende Voraussetzungen:

1. Der den Leuchtstoff bildende Grundstoff muß bei erreichbarer

Temperatur schmelzen und einen verhältnismäßig einfachen Kristallbau zeigen, denn dies sind die Bedingungen für die Herstellung von Einkristallen. Die Einkristallform wiederum ist eine Voraussetzung für eine genaue Absorptionsmessung. Absorptionsmessungen an Pulvern sind mit ausreichender Genauigkeit praktisch nicht möglich.

2. Das Absorptionsspektrum, welches durch Zusatz eines Fremdmetalls zu einer Grundsubstanz in dieser hervorgerufen wird, darf nicht von der Eigenabsorption des Grundstoffes überlagert sein.

Diese beiden Bedingungen sind bei den von Pohl und Mitarbeitern hergestellten Alkalihalogenidleuchtstoffen erfüllt. Um indessen auch an Leuchtstoffen, die nicht in Form von Einkristallen zu erhalten sind, Untersuchungen über die Zentrenbeschaffenheit zu ermöglichen, soll der Versuch unternommen werden, an die Stelle einer Absorptionsmessung am einkristallinen Leuchtstoff eine Auswertung der spektralen Erregungsverteilung, d. h. der Intensität des Emissionslichtes eines Leuchtstoffes in Abhängigkeit von der erregenden Wellenlänge, zu setzen. Für das Gebiet der erregenden Absorption muß ganz entsprechend der wellenlängenabhängigen Absorptionsfähigkeit der Halogenidleuchtstoffe die Intensität des Emissionslichtes wechseln, wenn mit UV verschiedener Wellenlängen erregt wird. Große Absorptionsfähigkeit führt zu einer starken Lichtemission, in Spektralgebieten nur geringer UV-Absorption kann nur wenig Licht emittiert werden. Läßt man also das ultraviolette Licht einer Lichtquelle mit möglichst energiegleichem Spektrum Wellenlänge für Wellenlänge auf einen Leuchtstoff fallen und mißt das jeder erregenden Wellenlänge zugehörige Emissionslicht, so muß man einen Verlauf der Emissionsintensität erhalten, welche ganz der Absorptionskurve des einkristallinen Leuchtstoffes entspricht. Das bedeutet also, die spektrale Erregungsverteilung müßte mit der spektralen Absorption wenigstens im allgemeinen Charakter übereinstimmen. Der Nachweis dieser Uebereinstimmung gibt dann die Berechtigung - anstatt mit Hilfe der Absorptionsspektren - allein mit Hilfe der spektralen Erregungsverteilung im Vergleich mit den Absorptionsspektren der wässrigen Lösung des Leuchtstoffes Schlüsse auf die Struktur der

für das Leuchten verantwortlichen Molekülanordnungen zu ziehen. Da nun eine Messung der spektralen Erregungsverteilung, wie gezeigt werden wird, in einfacher Weise mit ausreichender Genauigkeit auch an Leuchtstoffpulvern durchführbar ist, ist somit die Bestimmung der Zentrenbeschaffenheit auch solcher Leuchtstoffe möglich, welche aus oben erwähnten Gründen nicht in Form von Einkristallen zu erhalten sind.

Den G e g e n s t a n d der angedeuteten Untersuchungen soll eine neue Gruppe von Halogenidleuchtstoffen bilden. Ueber die durch die Pohlschen Arbeiten bekannt gewordenen Alkalihalogenidleuchtstoffe, mit den wirksamen Schwermetallen Tl, Cu, Ag und Pb, hinaus gelang es, eine Reihe von Leuchtstoffen aufzufinden, die durch Einbau anderer Schwermetalle in Halogensalze entstehen. Als besonders wirksames Schwermetall wurde das Sn gefunden. Werden geringe Mengen von Halogeniden des zweiwertigen Zinns in die Halogenide der Alkalien oder auch anderer Elemente (z. B. der Erdalkalien) eingebaut, sei es durch Eindampfen der wässrigen Lösungen der beiden Komponenten, sei es durch Schmelzen oder Sintern von Grundstoff und Aktivator, so lassen sich Stoffe herstellen, welche bei Einstrahlung ultravioletten Lichtes eine mehr oder weniger starke Emission sichtbaren Lichtes ergeben. Die Intensität einiger dieser Leuchtstoffe ist sehr gut; sie liegt z. B. für die Präparate LiJ-Sn+) oder NaJ-Sn in der Größenordnung der hellsten Lenardschen Sulfidphosphore. Die Farbe des emittierten Lichtes wechselt je nach dem als Grundstoff verwendeten Alkalihalogenid von Blau bis Gelb. Die folgende Tabelle 1 enthält die Farben des Lumineszenzlichtes der mit Sn aktivierten Halogenverbindungen der Alkalien:

+) Unter der hier und im folgenden gebrauchten Abkürzung Sn ist stets zu verstehen, daß der Aktivator Zinn dem Grundstoff in Form der Verbindungen $Sn(Hal)_2$ zugesetzt wurde.

Tabelle 1.

	Li⁺	Na⁺	K⁺	Rb⁺	Cs⁺
J'	gr	gr	ge	ge	ge
Br'	bl	grbl	gr	gr	gr
Cl'	bl	bl	blgr	gr	gr

Bemerkenswert ist der systematische Gang im Farbwechsel des Emissionslichtes bei veränderten Kationen und Anionen des Grundstoffes.

Die Leuchtfähigkeit des Sn ist indessen nicht auf die Halogenide der Alkalien beschränkt. Auch in den Halogeniden des Ammoniums und der Erdalkalien Be, Mg, Ca, Sr, Ba vermag das Sn Lumineszenz von mehr oder weniger großer Intensität hervorzurufen. Während die Ammonhalogenide ein orangegelbes Lumineszenzleuchten zeigen, wechselt die Emissionsfarbe der Erdalkalihalogenide bei verschiedenen Anionen und Kationen der Grundsubstanz in ähnlicher Weise wie bei den Alkalileuchtstoffen von Blau bis Gelb. Doch ist der Gang dieses Farbwechsels nicht so deutlich ausgeprägt, da hier noch andere Faktoren, wie z. B. schwer entfernbare Kristallwasserreste, die spektrale Lage des Emissionslichtes beeinflussen oder gar das gleichzeitige Auftreten einer zweiten Lumineszenzfarbe verursachen können. Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der Erdalkalihalogenidleuchtstoffe in Hinsicht auf ihre Leuchtfarbe:

Tabelle 2.

	Mg⁺⁺	Ca⁺⁺	Sr⁺⁺	Ba⁺⁺
J'	gegr	gr	ge	--
Br'	ge	grbl	blgr	blgr
Cl'	ge	viol	bl	bl

Eine vergleichende Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften der Alkali- und Erdalkalihalogenidleuchtstoffe gab zu der Vermutung Anlaß, daß trotz der Verschiedenheit von Alkali- und Erdalkali-

salzen z. B. in valenzchemischer und kristallographischer Hinsicht die Lumineszenzerscheinungen auf eine gemeinsame Grundlage zurückzuführen seien. So zeigte sich nicht nur in der Emissionsfarbe und deren Abhängigkeit vom Grundstoff eine große Aehnlichkeit bei Alkali- und Erdalkalisalzen, sondern auch die Anregungsbedingungen schienen gleichartig zu sein. Wie bei den ersten visuellen Betrachtungen festgestellt wurde, ist die Form der Anregungsspektren offenbar für alle Sn-Leuchtstoffe ähnlich. Dieses charakteristische Anregungsspektrum wie auch die Verschiebung seiner Lage bei verschiedenem Halogen gibt eine photographische Aufnahme der spektralen Erregungsverteilung für das Beispiel der drei Leuchtpräparate KCl-Sn, KBr-Sn und KJ-Sn (Bild 1).

Die Aufnahme wurde so gemacht, daß das durch ein Steinsalzprisma zerlegte ultraviolette Licht eines Wasserstoff-Kontinuumrohres auf das auf einer Glasplatte in dünner Schicht verteilte Leuchtstoffpulver fiel. Unter der Glasplatte, welche auf der unteren Seite mit einer nach Angaben von Heyne und Schön[15] hergestellten UV-undurchlässigen Durophen-Lackschicht belegt war, befand sich die photographische Platte. Diese wurde an den den erregten Gebieten des Leuchtpräparates entsprechenden Stellen durch das Emissionslicht geschwärzt. Die Belichtungszeit betrug je 2 sec. Das oberste Spektrum gibt die Hg-Linien als Maßstab.

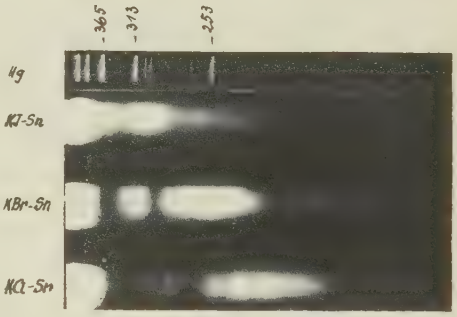


Abb. 1
Spektrale Verteilung der Erregung.

Wie aus der Aufnahme ersichtlich ist, schließt sich das Erregungsspektrum des KJ-Sn-Präparates dicht an das sichtbare Gebiet an und reicht etwa bis 240 mμ, die Erregungsverteilung von KBr-Sn und noch mehr die von KCl-Sn rückt nach kurzen Wellen.

Charakteristisch für alle drei Leuchtstoffe ist die Aufteilung des Erregungsspektrums in zwei Banden, eine kurze langwellige und eine ausgedehntere kurzwellige, an welche sich schließlich als Ausläufer eine schwächere dritte Bande anschließt. Bei genauerer Betrachtung ist ferner eine mehr oder weniger scharfe Aufspaltung der beiden ersten Banden in einzelne Teilbanden zu beobachten. Dies zeigt sich am deutlichsten für das am weitesten im kurzwelligen Gebiet liegende Erregungsspektrum des KCl-Sn-Präparates, da hier die erregenden Wellenlängen infolge der größeren Dispersion weiter auseinander gezogen sind. Das geschilderte Bandensystem kehrt bei allen Sn-haltigen Halogenidleuchtstoffen, sowohl solchen mit Alkali- wie auch mit Erdalkalihalogeniden als Grundsubstanz wieder.

Es ist nun die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die geschilderten Beobachtungen an den Sn-haltigen Halogenidleuchtstoffen durch quantitative Messungen festzulegen. Im ersten Teil der Arbeit soll zunächst für die Kalium-Sn-Halogenidleuchtstoffe die Absorption des einkristallinen Stoffes hinsichtlich ihrer Form und spektralen Lage ausgemessen werden. Die quantitative Untersuchung der spektralen Erregungsverteilung der Sn-haltigen Leuchtstoffe soll den Gegenstand des zweiten Teiles der Arbeit bilden. Im Anschluß daran wird die Ausmessung der UV-Absorption der die Leuchtstoffbestandteile enthaltenden, wässrigen Lösungen ausgeführt werden. Den letzten Teil der Arbeit bildet dann die Erörterung der Frage nach dem Aufbau der Sn-Halogenidleuchtstoffe. Gleichzeitig wird eine Betrachtung über den Leuchtvorgang an Hand der Erregungsspektren und der Emissionsspektren angestellt. Zu diesem Zweck wird die spektrale Verteilung für eine Reihe von Leuchtstoffen ausgemessen.

III. Messung der ultravioletten Absorption der Sn-haltigen Kaliumhalogenide.

Grundlagen der Absorptionsmessungen.

Den Absorptionsmessungen liegt das Beer-Lambertsche Gesetz zugrunde, welches lautet:

$$J = J_o \cdot 10^{-k.cd} \text{ oder } E = \log {}^{J_o}/_{J} = k.c.d$$

Es bedeutet hierbei $E = \log {}^{J_o}/_{J}$ die Extinktion, die sich aus der auf den absorbierenden Stoff auftreffenden Lichtintensität J_o und der von ihm durchgelassenen Intensität J ergibt. Es bedeuten ferner c die Konzentration des lichtabsorbierenden Stoffes in Mol je Liter und d die Schichtdicke, gemessen in cm. Die Größe k, der molare Extinktionskoeffizient, ist eine für den betreffenden Stoff charakteristische Größe. Sie läßt sich, wenn J_o und J für die einzelnen Wellenlängen gemessen sind, bei bekannter Konzentration und Schichtdicke nach dem genannten Gesetz berechnen und gibt dann in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge ein Bild von der spektralen Verteilung der Absorption eines Stoffes.

Die Aufgabe der Bestimmung der Absorption besteht also in einer Messung der beiden Lichtintensitäten J_o und J. Für die Messung von Lichtintensitäten im UV kommen grundsätzlich zwei Verfahren in Frage, nämlich das lichtelektrische und das photographische. Die Vorteile und Nachteile des einen oder anderen Meßverfahrens sind in der Literatur, insbesondere von v. Halban, Kortüm und Mitarbeitern, eingehend behandelt worden[16),17)]. Danach richtet sich die Beurteilung der Frage, welchem der beiden Verfahren der Vorzug zu geben ist, ganz nach dem Zweck und dem Gegenstand der Untersuchung. Für die hier vorliegende Frage der Absorptionsänderung eines Stoffes bei Zusatz kleiner Fremdstoffmengen ist das lichtelektrische Verfahren wegen seiner größeren Empfindlichkeit für kleine Extinktionsdifferenzen dem photographischen Verfahren vorzuziehen, zumal da es hier in erster Linie nicht auf die Bestimmung absoluter Extinktionskoeffizienten ankommt, wofür das letztere Verfahren im allgemeinen geeigneter ist[17)].

Meßverfahren: Die Messungen der spektralen Absorption wurden nach der Ausschlagsmethode ausgeführt. Die Anordnung ist in Abb. 2 schematisch wiedergegeben. Das von der Lampe L kommende Licht wird durch einen Monochromator spektral zerlegt und fällt nach Durchlaufen des zu messenden Gegenstandes G auf eine lichtelektrische Zelle Z. Der ausgelöste Photostrom wird mit einem empfindlichen Instrument A für die beiden Lichtintensitäten J_o und J gemessen. Der Logarithmus des Verhältnisses der beiden Phtoströme ergibt die Extinktion E.

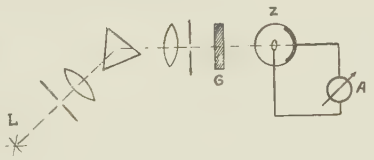


Abb. 2
Meßanordnung.

Zur Erzielung einer ausreichenden Genauigkeit bei Absorptionsmessungen mit Hilfe der Ausschlagsmethode sind zwei Bedingungen unerläßlich, nämlich erstens gute Konstanz des Lichtes der Lichtquelle und zweitens Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom. Diese beiden Forderungen waren - wie noch gezeigt werden wird - bei der im folgenden in ihren Einzelheiten geschilderten Anordnung in genügendem Maße erfüllt.

Meßanordnung:

D i e L i c h t q u e l l e . Für die vorgesehenen Absorptionsmessungen im ultravioletten Gebiet war eine Lichtquelle erforderlich, die in diesem Spektralbereich Licht genügender Intensität liefert. Für diesen Zweck und für die Forderung genügender Konstanz eignet sich als zuverlässige Lichtquelle die Wasserstofflampe, welche vom Sichtbaren bis weit ins UV ein ziemlich gleichmäßiges Kontinuum aussendet. Das benutzte, wassergekühlte Wasserstoffrohr mit Quarzfenster war von der Firma Hanff und Buest, Berlin, hergestellt. Es wurde bei allen folgenden Messungen mit einem Strom von 500 mA bei einer Sekundärspannung von 3000 Volt betrieben. Für die Konstanz der Primärspannung am Transformator sorgte ein Oeldruck-Regler (Neufeld u. Kuhnke) in Verbindung mit einem Drehtransformator, so daß größere Spannungsschwankungen aus der Netzleitung ferngehalten wurden. Merkliche Intensitäts-

schwankungen des unter den angegebenen Bedingungen betriebenen Wasserstoffrohres konnten mit Hilfe der verwendeten lichtelektrischen Anordnung auch über größere Zeiträume nicht beobachtet werden. Somit war die Forderung genügender Konstanz der Lichtquelle erfüllt.

Die spektrale Zerlegung des Lichtes der Wasserstofflampe geschah mit einem Doppelmonochromator[18] mit Quarzoptik, hergestellt von C. Leiss. Der Bereich des Monochromators erstreckt sich bis zu Wellenlängen von etwa 190 mμ, also etwa bis zur Grenze der UV-Durchlässigkeit der Luft. Die Einstellung der nach Wellenlängen geeichten Trommel zur Steuerung der Prismenstellung und die Einstellung der ebenfalls nach Wellenlängen geeichten Steuerung der Linsenfokussierung wurden mit Hilfe der Linien einer Hg-Lampe im Sichtbaren und UV-Gebiet geprüft. Die Prüfung ergab im UV eine Einstellgenauigkeit von $\mp$ 0,1 mμ.

Als lichtelektrische Zelle kam für die Messungen mit Rücksicht auf die Forderung einer Proportionalität zwischen Lichtintensität und Photostrom in erster Linie eine Vakuumzelle in Frage. Darüber hinaus ergab sich die Notwendigkeit einer möglichst großen Empfindlichkeit im Wellenlängenbereich von etwa 200 bis 400 mμ. Diesen Anforderungen entsprach am besten eine Caesium-Vakuum-Photozelle. Es standen zwei derartige Zellen zur Verfügung (Fabrikate der AEG), die mit Quarzfenster und hochisolierter Anodenzuführung ausgerüstet waren. Die eine von beiden, dür die die Herstellerfirma eine Empfindlichkeit von etwa 12 μA/Lumen bei 100 Volt Zellenspannung angab, wurde von der PTR im Gebiet von 240-1200 mμ ausgemessen. Die auf ein energiegleiches Spektrum bezogene Empfindlichkeitskurve zeigt, daß die Empfindlichkeit bereits im Ultraroten bei etwa 1150 mμ einsetzt und langsam bis 750 mμ ansteigt. Im weiteren Verlauf nimmt die Empfindlichkeitskurve bis 550 mμ ein wenig ab und steigt im blauen Spektralgebiet stark an. Die größte Empfindlichkeit erreicht die Zelle im UV mit zwei deutlich ausgeprägten Maxima bei etwa 350 und 270 mμ. Diese geeichte Zelle wurde für die eigentlichen Messungen nicht benutzt; sie diente lediglich als Bezugsquelle und zur Eichung einer zweiten Cs-Vakuum-Zelle gleicher Bauart. Nur

einmal wurde sie zur Messung der spektralen Energieverteilung des als Lichtquelle dienenden Wasserstoffkontinuums herangezogen. Die zweite Zelle, mit welcher alle folgenden Messungen ausgeführt wurden, hatte eine größere Empfindlichkeit (ca. 30 μA/Lumen bei 100 V Zellenspannung). In ihrer spektralen Empfindlichkeit zeigte sie indessen gegenüber der Eichzelle einen Unterschied insofern, als im UV nur ein Empfindlichkeitsmaximum vorhanden war. Abb. 3 Kurve 1 zeigt die Empfindlichkeit der Eichzelle, bezogen auf ein energiegleiches Spektrum (gemessen durch PTR); Kurve 2 die Empfindlichkeit der gleichen Zelle für das als Lichtquelle zur Verwendung gelangte H_2-Kontinuum nach Durchgang des Lichtes durch den Monochromator und Kurve 3 gibt schließlich die Empfindlichkeit der zweiten eigentlichen Meßzelle, ebenfalls bezogen auf das Wasserstoffkontinuum, wieder.

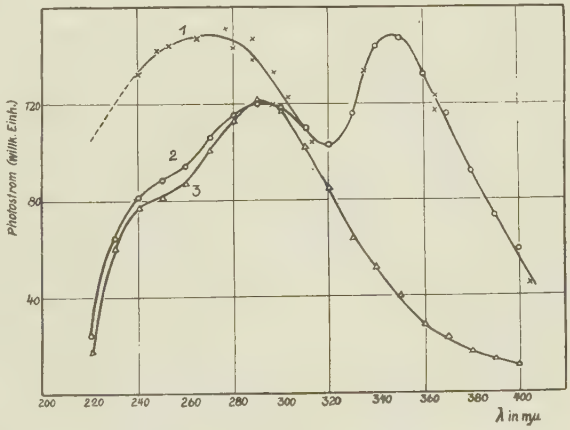


Abb. 3
Spektrale Empfindlichkeit der Cs-Photozellen.

Die Intensitäten der Kurven 2 und 3, die in willkürlichen Einheiten angegeben sind, sind Mittelwerte aus 6 Meßreihen. Die drei Empfindlichkeitskurven sind auf gleiche Höhe gebracht. Zur Messung des Photostromes reichte die Empfindlichkeit eines Spiegelgalvanometers nicht aus, da Photoströme bis zu 10^{-14} Amp. gemessen werden mußten. Infolgedessen war eine geeignete Verstärkung der kleinen Ströme erforderlich. Zu diesem Zweck wurde eine Verstärkeranordnung in Form eines Röhrenvoltmeters benutzt. Die Verstärkeranordnung ist in Abb. 4 im Schema wiedergegeben. Sie stellt eine Brückenschal-

tung mit 2 Verstärkerröhren nach Brentano[19] dar. Diese Gleichstromverstärkung beruht im Prinzip auf einer Aufladung des Gitters einer Elektronenröhre E_1 durch den Photostrom I_G aus der Photozelle Ph, wobei die Höhe der Aufladung durch einen hochohmigen Gitterableitwiderstand R zwischen Gitter und Kathode bestimmt wird. Die Aufladung verursacht eine Aenderung des Gitterpotentials um $V_G = R \cdot I_G$. Dadurch erleidet wiederum der Anodenstrom eine Aenderung $I_a = S \cdot V_G = S \cdot R \cdot I_G$, wobei S die Steilheit der Röhre bedeutet. Die Größe S . R = f stellt den Verstärkungsfaktor dar. Bei der hier verwendeten Brückenschaltung beträgt nach Deck[20] der Faktor f nur die Hälfte des Wertes: $f = \frac{1}{2} S \cdot R$. Eine Voraussetzung für diese Anordnung ist, daß der Isolationswiderstand des Gitters gegenüber dem hochohmigen Gitterableitwiderstand R um einige Größenordnungen höher ist. Diese Forderungen wurden erfüllt durch die Verwendung zweier Elektrometerröhren Typ AEG T 113 mit hochisolierter Gitterzuführung[21]. Als Gitterableitwiderstände standen Hochohmwiderstände von Prof. Krüger, Greifswald, in der Größenordnung 10^7 bis 10^{12} Ohm zur Verfügung. Indessen wurde bei allen folgenden Messungen nur mit den Widerständen $R = 10^8$ und $R = 10^9$ Ohm gearbeitet. Es betrugen dementsprechend bei einer Steilheit der Röhren von $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Amp./Volt nach $f = 1/2\ S \cdot R$ die Verstärkungsfaktoren:

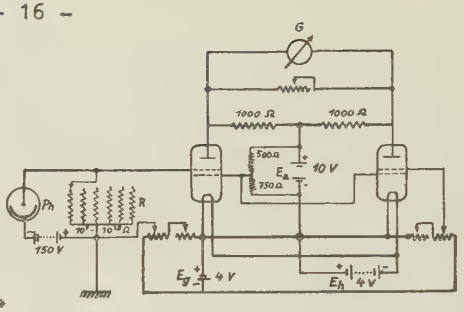


Abb. 4
Verstärkeranordnung.

$$f_1 = 0{,}9 \cdot 10^4 \quad \text{für } R = 10^8 \text{ Ohm und}$$
$$f_2 = 0{,}9 \cdot 10^5 \quad \text{für } R = 10^9 \text{ Ohm.}$$

Unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit des verwendeten Spiegelgalvanometers G (Ruhstrat; 1000 Ohm innerer Widerstand) von $4 \cdot 10^{-9}$ A/mm, 1 m konnten mit der Verstärkeranordnung noch Ströme von $4 \cdot 10^{-13}$ bzw. $4 \cdot 10^{-14}$ Amp. nachgewiesen werden. Um

den Meßbereich bei ein und derselben Verstärkerstufe erweitern zu können, wurde vor das Galvanometer ein veränderlicher Kurzschlußwiderstand (Stöpselrheostat von Ruhstrat) eingeschaltet.

Wesentlich für eine richtige Arbeitsweise des Verstärkers war es nun, dass die zu messenden Photoströme nicht zu groß wurden, da bei zu starker Aufladung des Gitters der Arbeitspunkt auf der Röhrenkennlinie aus dem geradlinigen Bereich hinausgeschoben wird. Dadurch würde sich aber die Steilheit ändern, was wiederum eine Aenderung des Verstärkungsfaktors zur Folge hätte. Da nun die größten gemessenen Photoströme bei Verwendung des 10^8 Ohm-Widerstandes unter Berücksichtigung des kleinsten Kurzschlußwiderstandes von 172 Ohm, stets kleiner als 10^{-9} Amp. und beim Krüger-Hochohmwiderstand von 10^9 Ohm stets kleiner als 10^{-10} Amp. waren, betrug der Spannungsabfall am Hochohmwiderstand im Höchstfalle 0,1 Volt. Der Arbeitspunkt der Elektrometerröhre befand sich somit stets auf dem geradlinigen Teil der Kennlinie. Er war durch eine Gittervorspannung von 2,7 Volt festgelegt (Abb. 5).

Als Spannungsquelle für die Gitvorspannung, sowie für die Anodenspannung dienten Akkumulatoren. Ebenso wurde der Heizstrom der Röhren je zwei 2 Volt-Akkumulatoren entnommen. Die Zellenspannung von 150 Volt für die Photozelle lieferte eine Anodenbatterie.

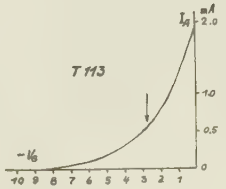


Abb. 5
Kennlinie der Elektrometerröhre T 113 nach H.Daene u. W.Hubmann[21])

Hinsichtlich der e x p e r i m e n t e l l e n A u s f ü h r u n g der Verstärkeranordnung wurde auf beste Isolation, insbesondere des Verbindungsweges Photozelle-Röhrengitter, geachtet. Es wurde da, wo es nötig schien, Bernsteinisolierung verwendet. Photozelle und Elektrometerröhre waren zwecks Verhinderung von Entladungen über die Glaswände mit Paraffin- bzw. geerdeten Stanniolringen versehen. Die ganze Verstärker- und Meßanordnung einschließlich der Akkumulatoren befand sich überdies in einem geerdeten metallischen Schutzkasten, um die Einwirkungen von irgendwelchen Schaltvor-

gängen in den Nachbarräumen zu verhindern.

Störend machte sich trotz aller Vorsichtsmaßnahmen ein kontinuierliches Wandern des Nullpunktes bemerkbar. Die Ursachen hierfür waren einerseits das anfängliche Absinken der Spannung der Akkumulatoren und andererseits eine starke Temperaturabhängigkeit des Dunkelstromes in der für Ultrarot sehr empfindlichen Cs-Zelle. Diese Störungen konnten vermieden werden, dadurch daß die Akkumulatoren bereits längere Zeit (etwa 3 Stunden) vor der Messung eingeschaltet wurden und im übrigen Messungen nur bei guter Temperaturkonstanz ($\pm 2^{\circ}$ C) im Meßraum vorgenommen wurden. Nur auf diese Weise gelang es, die Nullpunktsschwankungen zu verhindern.

Zwecks Feststellung des einwandfreien Arbeitens der geschilderten Verstärkeranordnung und gleichzeitig zur Kontrolle der - eingangs geforderten - Proportionalität von Lichtintensität und Photostrom für die verwendete Cs-Vakuum-Zelle wurde die ganze Meßanordnung einer Prüfung unterzogen. Zu diesem Zweck wurde die spektrale Absorption einer Kaliumchromat-Lösung im ultravioletten Spektralgebiet gemessen. Das Absorptionsspektrum des K_2CrO_4 ist durch eine Reihe von Untersuchungen, insbesondere durch Scheibe[22], v. Halban[23] und Fromherz[24] bekannt. Das Ergebnis der Messung der Absorption an einer Lösung von $0{,}0198_8$ Mol K_2CrO_4 in 1 Liter 0,05 molarer Kalilauge bei einer Küvettendicke von 77 μ[+] ist in Abb. 6 zusammen mit den Meßpunkten von Scheibe, Fromherz und v. Halban wiedergegeben. Als Ordinate ist der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten k und als Abszisse die Wellenlänge in mμ aufgetragen. Die gute Uebereinstimmung der eignen Meßreihe mit den Messungen der genannten Verff. berechtigt zu der Annahme einwandfreien Arbeitens der gesamten Apparatur.

+) Die Küvette, welche selbst hergestellt wurde, bestand aus zwei Quarzplatten, deren eine durch Einwirkung von Flußsäure über eine Fläche von etwa 5 mm Ø ein wenig vertieft war. Kleine Unebenheiten wurden durch Polieren beseitigt. Die Quarzplatten wurden in einem geeigneten Halter durch Schrauben mit leichtem Druck gegeneinander gedrückt. Die Stärke der Vertiefung ergab sich bei der Ausmessung mit der Mikrometerschraube zu 77 ± 2 μ.

F e h l e r b e s p r e c h u n g .
Zur Untersuchung der Wiederholbarkeit der Meßergebnisse, welche durch Zusammenwirken aller Fehlerquellen der Meßeinrichtung bestimmt ist, wurden einige Meßreihen durchgeführt und die prozentischen Fehler berechnet. So wurde zunächst bei der Aufnahme des Wasserstoffspektrums mit der Meßzelle im Gebiet von 200-400 mμ (Abb. 3 Kurve 3) die Wiederholbarkeit einer Intensitätsmessung durch Ausführung von 6 Meßreihen (Meßpunkte in Abständen von je 10 mμ) geprüft. In Tab. 3 sind für eine Reihe von Wellenlängen des Wasserstoffkontinuums die Intensitäten, ausgedrückt in Galvanometerausschlägen, zusammengestellt. Die 3. Spalte enthält den mittleren Fehler der Einzelmessung (m) und den mittleren Fehler des Mittelwertes (M). Des weiteren wurden einige Reihen von

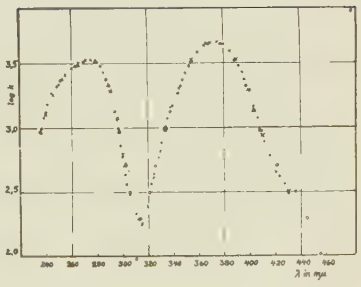


Abb. 6
Absorption einer wässrigen K_2CrO_4-Lösung.
xxx Eigene Messung
ooo Messung von Fromherz
ΔΔΔ Messung von v. Halban
••• Messung von Scheibe.

Tabelle 3.

in mμ	Galvanometer-Ausschlag 1.	2.	3.	4.	5.	6.	m	M
220	71	71	71	70	71	72	∓ 0,7 %	∓ 0,3 %
260	321	319	320	319	319	320	∓ 0,19 %	∓ 0,08 %
300	429	428	427	424	427	430	∓ 0,36 %	∓ 0,15 %
340	201	201	200	199	201	201	∓ 0,1 %	∓ 0,04 %
380	69	69	67	71	68	71	∓ 1,7 %	∓ 0,7 %
400	40	41	40	39	42	41	∓ 2 %	∓ 0,85 %

Extinktionsmessungen ausgeführt. So wurde bei einem Photostrom mittlerer Größe von ca. $1 \cdot 10^{-10}$ Amp. (Hochohmwiderstand $R = 10^8$ Ohm, Shunt $W = 172$ Ohm) und bei einem kleinen Photostrom von etwa 10^{-12} Amp. ($R = 10^9$ Ohm, $W = 5603$ Ohm) für kleine und kleinste Extinktionen der Fehler aus einer Meßreihe von je 10

Messungen bestimmt. Gemessen wurden die Reflexionsverluste an Quarzplatten. In Tab. 4 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 4.

Reflexion an	Photostrom	Wellenlänge in	Mittelwert der Extinktion	Fehler m	Fehler M
6 Quarzpl.	1.10^{-10}	260	0.2575	∓ 0,14 %	∓ 0,04 %
1 "	1.10^{-10}	260	0,0468	∓ 3,0 %	∓ 1,0 %
3 "	1.10^{-12}	220	0,1346	∓ 0,75 %	∓ 0,23 %

Während der mittlere Fehler des Mittelwertes für die sehr kleine Extinktion von etwa 0,04 bei 1 % liegt, liegt der Fehler für die allgemein vorkommenden größeren Extinktionen - die Mehrzahl der Extinktionswerte lag bei den folgenden Messungen zwischen 0,2 und 0,8 - weit unter 1 %.

Aus den mitgeteilten Meßreihen ergibt sich also, daß die erreichbare Wiederholbarkeit der einzelnen Meßergebnisse im allgemeinen gut ist; der zufällige Fehler der Messungen, welcher durch Ableseungenauigkeit, kleine Schwankungen des Photostromes, ungenaue Wellenlängeneinstellung am Monochromator usw., hervorgerufen wird, liegt im allgemeinen unter 0,5 %. Dabei ist aber zu beachten, daß die Wiederholbarkeit der Meßwerte nicht identisch ist mit der Genauigkeit einer absoluten Extinktionsmessung. Eine Bestimmung der absoluten Extinktion kann nach einer Reihe von Untersuchungen, insbesondere von Kortüm und v. Halban[16] mit Hilfe der lichtelektrischen Methode höchstens auf 1 bis 2 % genau ausgeführt werden. Der Grund hierfür ist die - selbst mit den besten Monochromatoren nicht zu beseitigende - Unreinheit des Spektrums infolge des stets vorhandenen Streulichtes. Indessen kam es ja bei den beabsichtigten Messungen nicht so sehr auf die Genauigkeit einer absoluten Extinktionsmessung, als vielmehr auf eine gute Empfindlichkeit gegenüber kleinen Extinktionsdifferenzen an.

Messungen und Ergebnisse: Für die Messungen der Absorption der kristallinen Sn-haltigen Kaliumhalogenidleuchtstoffe war es erforderlich, diese in Einkristallform zu bringen. Die Einkristalle

wurden nach dem Kyropoulos-Verfahren[25] hergestellt. An einem mit Luft kühlbaren Rohr aus Nickel wurde durch Anschmelzen ein kleiner (Sn-freier) KJ-Einkristall befestigt und in die Schmelze eingetaucht. Eine Berührung der Schmelze mit dem Rohr selbst wurde vermieden, um eine Verunreinigung des Schmelzflusses durch das Metallrohr zu verhindern. Durch langsames Herausziehen des Keimkristalles aus der Sn-haltigen Schmelze unter gleichzeitiger Luftkühlung des Metallrohres wurden größere Einkristalle erhalten. Es konnten auf diese Weise die Leuchtstoffe KJ-Sn, KBr-Sn und KCl-Sn als Einkristalle hergestellt werden. Bei ihrer Herstellung erwies es sich als schwierig, kristalle größeren Ausmaßes zu erhalten, da infolge der ungünstigen Lage der Schmelzpunkte der Kaliumsalze und der Siedepunkte der entsprechenden Sn-Salze (die Sn-Salze sieden z. T. früher als die K-Salze schmelzen) diese meistens schon in kurzer Zeit aus dem Schmelzfluß herausgedampft waren. Nur durch Zusatz großer Mengen von Zinnsalz zur Schmelze und unter Verzicht auf die Erzielung großer Kristalle konnten die drei Stoffe als leuchtende Einkristalle in einer für die vorgesehenen Messungen ausreichenden Größe von etwa 5 x 5 x 5 mm erhalten werden. Abb. 7 zeigt einige dieser Einkristalle in natürlicher Größe; es sind gelbleuchtende KJ-Sn-Kristalle, die in ihrem eignen Lumineszenzlicht aufgenommen wurden[+].

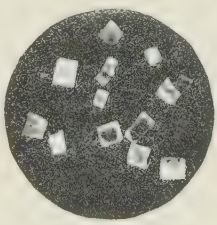


Abb. 7
Einkristalle des Leuchtstoffes KJ-Sn.

Aus solchen Einkristallwürfeln wurden dünne Platten von einer Stärke von etwa 0,5 mm abgesprengt. Nach Auswahl von Plättchen mit ebenen Bruchflächen wurden diese zwischen die Photozelle und den 2 mm hohen und 0,4 mm breiten Austrittsspalt des Monochromators gebracht, und die von ihnen durchgelassene Lichtmenge J im Gebiet von 220 bis 400 mμ bei fortschreitender Wellenlängenänderung um je 2 bis 3 mμ gemessen.

+) Die Kamera war zum Schutze gegen gestreutes UV-Licht mit einem UV-undurchlässigem Gelbfilter versehen.

Bei der Bestimmung der Intensität J_o, der auf den Kristall auftreffenden Lichtintensität, mußten nun die Verluste an Lichtintensität, die bei der J-Messung infolge Reflexion an den Kristallflächen auftrat, berücksichtigt werden. Zur Eliminierung der Reflexionsverluste an den Kristallflächen wurde daher nach jeder J-Meßreihe eine gleich dicke Kristallplatte des reinen, Zinn-Zusatz-freien Kaliumhalogenides, dessen Eigenabsorption ja erst im kurzwelligen UV beginnt, in den Strahlengang gebracht. Die durchgelassene Lichtmenge wurde gemessen und als J_o eingesetzt.

Auf diese Weise gelang es gleichzeitig, das lediglich durch das Zinnhalogenid im Kaliumhalogenidkristall verursachte Absorptionsbandensystem zu erhalten, frei von jeder Ueberlagerung durch die Eigenabsorption der Kaliumhalogenide oder irgendwelcher Verunreinigungen, die auch in den hier verwendeten analysenreinen Stoffen++), wenn auch in sehr geringem Maße, vorhanden sind.

Die Gefahr, daß bei den Messungen das Emissionslicht der Leuchtstoffe die Ergebnisse verfälschte, bestand nicht, da die Intensität des Emissionslichtes einmal infolge ihrer Kleinheit und zweitens wegen der geringen Empfindlichkeit der Zelle für sichtbares Licht bei der verwendeten Verstärkerstufe keinen Ausschlag verursachte.

Auf die geschilderte Art wurde für die drei Leuchtstoffe KJ-Sn, KBr-Sn und KCl-Sn das Verhältnis J_o/J und damit die Extinktion für verschiedene Wellenlängen im Gebiet von 200 bis 400 mμ bestimmt.

Zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten k war außer der Kenntnis der Schichtdicke der Kristallplatten, deren Ausmessung mit der Mikrometerschraube die Werte KJ : 0,0574 $\mp$ 0,0008 cm, KBr : 0,0537 $\mp$ 0,001 cm und KCl : 0,0536 $\mp$ 0,0009 cm ergab, noch die Kenntnis der Konzentration des Zinns erforderlich. Die Bestimmung der im Kaliumhalogenid enthaltenen Zinnmengen auf chemischem Wege war jedoch nicht möglich, da die in den an sich

++) Alle Stoffe, also die Halogenide des K und Sn, waren "pro analysi" Substanzen von Schering und Kahlbaum.

nicht sehr großen Einkristallen tatsächlich eingebauten Zinnhalogenidmengen zu gering waren.

Daher war eine Bestimmung der absoluten Größe des Extinktionskoeffizienten k nicht möglich. Es konnten lediglich die k-Werte in relativem Maß festgelegt werden.

Abb. 8 zeigt die Absorptionskurven für die drei genannten Leuchtstoffe. Als Abszisse sind die Wellenlängen in mμ, als Ordinate der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

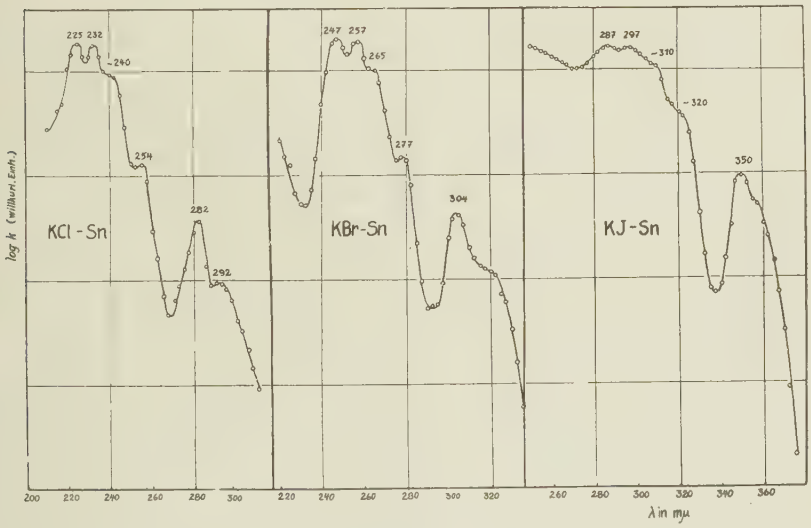


Abb. 8
Absorption der einkristallinen Leuchtstoffe
KCl-Sn, KBr-Sn, KJ-Sn.

Es zeigt sich für alle drei Leuchtstoffe ein ganz ähnliches Absorptionsspektrum. Dieses ist ausgezeichnet durch eine mehr oder weniger deutlich in zwei Teilbanden aufgeteilte langwellige Absorptionsbande, an welche sich - durch ein Gebiet größerer Durchlässigkeit getrennt - eine ausgedehntere vierfach unterteilte Absorptionsbande im kurzwelligen UV anschließt. Die Aufteilung dieser Bande in ein Quartett, die beim KJ-Sn-Kristall

z. T. nur durch Wendepunkte im Kurvenverlauf angedeutet ist, ist bei den anderen beiden Leuchtstoffkristallen deutlich ausgeprägt. Im übrigen setzt sich das Absorptionsspektrum noch in einer Bande nach dem ganz kurzwelligen Spektralgebiet hin fort, wie aus dem Anstieg der Absorption beim KJ-Sn und KBr-Sn zu schließen ist. Dabei ist diese Absorptionsbande nicht etwa durch das - in diesem Gebiet beginndende - Eigenfrequenzgebiet der Alkalihalogenide selbst verursacht, sondern ist ebenfalls dem Zinn zuzuordnen, da eine Ueberlagerung durch die Eigenabsorption der Alkalihalogenide bei den Messungen ausgeschaltet worden war.

Während die Form der drei Absorptionskurven im wesentlichen die gleiche ist, sind die Unterschiede ihrer spektralen Lage deutlich. Das Absorptionssystem rückt in der Reihe Jodid-Bromid-Chlorid nach kurzen Wellen. Die Größe der Verschiebungen der einzelnen sich entsprechenden Teilbanden der drei Systeme ist in Tab. 5 in Wellenlängen und Wellenzahlen angegeben.

Tabelle 5.

Verschiebung		Bande: 1	2	3	4	5	6
KJ-KBr	in mμ	(40)+)	46	(43)	(45)	40	40
	in cm^{-1}	(3576)	4322	(4849)	(4576)	5239	5639
KBr-KCl	in mμ	(22)	22	23	25	(25)	23
	in cm^{-1}	(2383)	2566	3268	3929	(4191)	4155

Es geht daraus hervor, daß die Wellenzahldifferenzen entsprechender Banden bei der Verschiebung von KJ-KBr und KBr-KCl nicht konstant sind, sondern bei den kurzwelligen Banden zunehmen. Die Differenzen der Wellenlängen dagegen sind angenähert konstant.

Wie weit nun das an den Sn-haltigen Kaliumhalogenidkristallen gemessene Absorptionssystem mit der Lumineszenzerscheinung dieser Stoffe im Zusammenhang steht, soll Gegenstand der folgenden Untersuchung sein. Insbesondere ist die Frage zu lösen, ob die Annahme zu Recht besteht, daß das für die Absorption

+) Die eingeklammerten Werte berechnen sich aus der ungefähren Lage der lediglich als Wendepunkte angedeuteten Banden.

verantwortliche Molekülsystem, dessen Beschaffenheit zunächst noch unbestimmt ist, tatsächlich auch die Lumineszenzerscheinungen bedingt. Wohl setzt die Erregbarkeit eines Leuchtstoffes durch Einstrahlung von Licht das Vorhandensein einer Absorption voraus, doch braucht nicht unbedingt jede Absorption Lumineszenz hervorzurufen. Daß aber tatsächlich das gemessene Absorptionsspektrum mit der spektralen Erregbarkeit, selbst in seinen Feinheiten, übereinstimmt, wird die folgende Untersuchung zeigen.

IV. Messung der spektralen Erregungsverteilung.

Unter der spektralen Erregungsverteilung ist, wie schon erwähnt, zu verstehen die Intensitätsänderung des Emissionslichtes bei Veränderung der Wellenlänge des erregenden Lichtes. Läßt man ultraviolettes Licht Wellenlänge für Wellenlänge auf einen Leuchtstoff fallen, so wird entsprechend der im aktiven Zentrum absorbierten Lichtmenge die Intensität des Emissionslichtes variieren.

Zwecks Feststellung dieser Veränderung der Emissionslichtmenge ist die Kenntnis der Intensität des jeweilig erregenden Lichtes erforderlich; denn bei Erregung mit Licht ein und derselben Wellenlänge muß mit Aenderung dessen Intensität auch die Emissionslichtmenge sich ändern. Es wäre also an sich zur Erregung der Leuchtstoffe eine Lichtquelle für UV-Licht mit energiegleichem Spektrum am geeignetsten.

Dieser Forderung entspricht am besten das UV-Spektrum des Wasserstoffkontinuums. Nach N.D. Smith[26] zeigt das kontinuierliche Spektrum einer Entladung in Wasserstoff von etwa 400 mμ ab einen Anstieg bis 260 mμ und fällt dann wieder ab. Unter Berücksichtigung der Tatsache aber, daß dem Anstieg der Energie von 400 mμ nach kurzen Wellen eine in dieser Richtung zunehmende Absorption durch den zur Zerlegung des Lichtes zu verwendenden Monochromator gegenübersteht[27], war unter diesen Bedingungen die

Möglichkeit zur Erzeugung eines angenähert energiegleichen UV-Spektrums für die Messung der Erregungsverteilung gegeben.

Abb. 9 zeigt das UV-Spektrum des Wasserstoffrohres von Hanff und Buest nach Durchgang des Lichtes durch den Monochromator. Die Ausmessung geschah nach dem geschilderten lichtelektrischen Verfahren. Der Kurvenverlauf ergibt sich durch Kombination der Kurven 1 und 2 der Abb. 3 auf Seite 16. Als Abszisse sind die Wellenlängen in mμ, als Ordinate die Intensität in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Im Gebiet von 400 bis etwa 300 mμ ist die Intensität gleichbleibend, fällt dann aber stetig nach kurzen Wellen hin ab. Dieses Absinken der Intensität wird bei den folgenden Messungen der Erregungsverteilung berücksichtigt. Dabei wird die Annahme gemacht, daß zwischen erregender und emittierter Lichtmenge Proportionalität besteht. Soweit es sich um Leuchtstoffe ohne Nachleuchtdauer handelt, ist diese Proportionalität nachgewiesen[28]. Da nun die vorliegenden Leuchtstoffe bei Erregung in den zu untersuchenden Absorptionsgebieten ein Nachleuchten merklicher Dauer nicht zeigten, konnte mit der erwähnten Proportionalität gerechnet werden. Die genaue Ermittlung der Erregungsverteilung verlangte die Voraussetzung, daß die Emission eines Leuchtstoffes in ihrer spektralen Zusammensetzung unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes ist. Diese Forderung war bei den für die Messungen in Frage kommenden Leuchtstoffen erfüllt. Eine Farbverschiedenheit des Emissionslichtes war nicht zu beobachten, wenn der Leuchtstoff mit UV-Licht verschiedener Wellenlänge angeregt wurde.

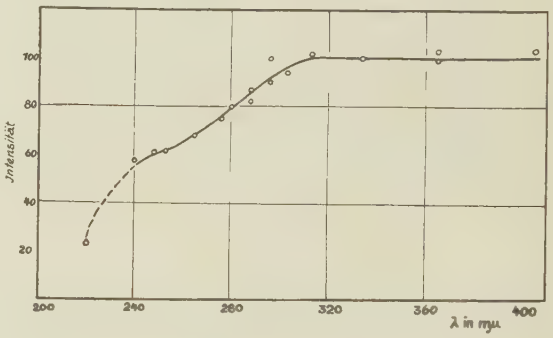


Abb. 9
Spektrale Verteilung des Lichtes des Wasserstoffrohres.

Diese Beobachtung konnte bestätigt werden durch die - nach einem noch zu beschreibenden Verfahren erfolgte - Ausmessung der spektralen Lage des Lumineszenzlichtes bei Erregung mit verschiedenen Wellenlängen.

So wurde für die Leuchtstoffe NaJ-Sn und KJ-Sn einmal die spektrale Emissionsverteilung bei Anregung des Leuchtstoffes mit Licht einer Wellenlänge, welche im Gebiet der langwelligen Absorptionsbande der Leuchtstoffe liegt, vorgenommen (365 mμ, Quecksilberhochdrucklampe mit Nickelschwarzglasfilter). Eine zweite Emissionsmessung erfolgte bei Anregung mit Wellenlängen, die im Gebiet der vierteiligen, mittleren Absorptionsbande liegen (die Hg-Linien 280 bis 334 mμ einer Quecksilberhochdrucklampe, welche mit einem Correxschwarzglasfilter, einem aus einer $NiSO_4$- und $CoSO_4$-Lösung bestehenden Bäckström-Filter[29] und einer gesättigten KJ-Lösung ausgefiltert waren; s. Abb. 10). Schließlich wurde die spektrale Emissionsverteilung bestimmt bei Erregung mit einer im Gebiet des kurzwelligen Absorptionsausläufers liegenden Wellenlänge (253 mμ, Quecksilberniederdrucklampe mit Bäckströmfilter).

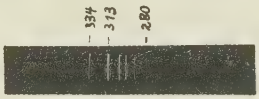


Abb. 10
Linien der Hg-Hochdrucklampe nach Filterung mit Correx + Bäckström + KJ-Lösung.

Wie die Ergebnisse der Messungen für die Leuchtstoffe NaJ-Sn und KJ-Sn zeigen (Abb. 11), ist die spektrale Verteilung der Emission unabhängig von der erregenden Wellenlänge stets die gleiche.

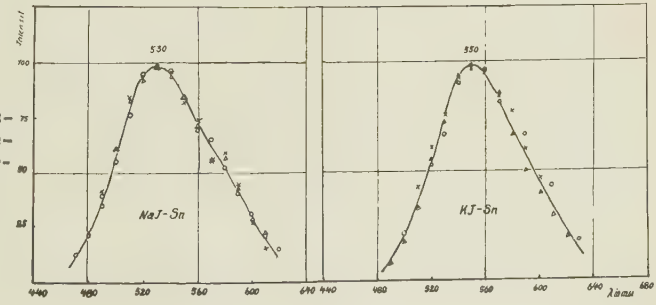


Abb. 11
Spektrale Emissionsverteilung bei Anregung mit verschiedenen Wellenlängen: ooo 365 mμ, ΔΔΔ 334 - 280 mμ, xxx 253 mμ.

Meßverfahren: Die Versuche, die Ausmessung des Intensitätsganges der Emission mit Hilfe des lichtelektrischen Verfahrens vorzunehmen, scheiterten an der Kleinheit der Emissionsintensitäten. Diese lagen infolge der geringen Anregungsenergie mittels des an sich nicht sehr hellen, durch die spektrale Zerlegung überdies noch stark geschwächten Lichtes der Wasserstofflampe unterhalb der Meßbarkeitsgrenze der geschilderten lichtelektrischen Apparatur.

Es mußte daher zu der empfindlicheren - wenn auch nicht so genauen - photographischen Methode gegriffen werden. Die Anordnung, die zur photographischen Messung der Erregungsverteilung getroffen wurde, ist schematisch in Abb. 12 wiedergegeben. Das zur Erregung des Leuchtstoffes dienende Licht der Wasserstofflampe L wurde durch den Quarz-Doppelmonochromator M spektral zerlegt und fiel in einem schmalen Bündel von 0,4 mm Breite und 10 mm Höhe auf eine unmittelbar hinter dem Monochromatoraustrittsspalt befindliche Glasplatte P, auf welcher der zu untersuchende Leuchtstoff in dünner Schicht aufgetragen war. Das Emissionslicht des erregten Leuchtstoffes fiel durch eine Spaltblende B hindurch auf einen dicht hinter der Platte vorbeilaufenden photographischen Film F. Zwecks Fernhaltung des nicht absorbierten erregenden UV-Lichtes von der Filmschicht war die Glasplatte mit einer nach Angaben von Heyne und Schön[15] hergestellten Durophen-Lackschicht D bedeckt, welche alles Licht unterhalb von 400 mμ absorbierte. Das durchgelassene sichtbare Emissionslicht schwärzte den photographischen Film in schmalen Streifen.

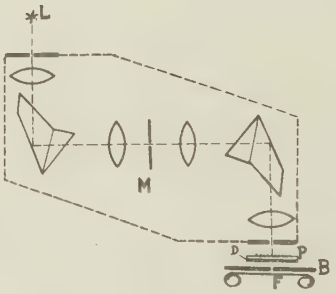


Abb. 12

Anordnung zur Messung der spektralen Erregungsverteilung.

Die den verschiedenen Emissionsintensitäten bei veränderter Erregung entsprechenden Schwärzungen wurden mit einem Mikro-

photometer von Zeiss ausgemessen. Als Schwärzung S ist die Größe definiert:

$$S = \log {}^{i_o}/_{i}$$

wobei i_o der Ausschlag am Mikrophotometer bei Lichtdurchgang durch die unbelichtete, und i derjenige bei Durchgang durch die geschwärzte Filmschicht ist.

Die Schwärzungen S bilden ein Maß für die Intensitäten J des Emissionslichtes. Indessen besteht zwischen den Größen S und J Proportionalität nur innerhalb gewisser Grenzen. Zwecks Feststellung der Abhängigkeit der Schwärzungen von der Lichtintensität mußte deshalb für den verwendeten photographischen Film eine allgemeine Schwärzungskurve, d. h. die Abhängigkeit der Größe S von der Lichtintensität J, aufgenommen werden. Zur Verwendung gelangten orthochromatische Agfa-Isochrom-Rollfime von einer Empfindlichkeit 18/10° Din.

Die Aufnahme der Schwärzungskurve erforderte die Herstellung verschiedener Lichtintensitäten von bekannter Größe. Zu diesem Zweck wurde eine bestimmte Lichtmenge, und zwar das Licht des Wasserstoffrohres von der Wellenlänge 500 mμ, in bekannten Verhältnissen geschwächt. Die Schwächung erfolgte durch eine Graulösung (Graulösung 1935, E. Leitz) mit einer Extinktion von 0,5, welche in Küvetten verschiedener Dicken in den Strahlengang des Standardlichtes geschaltet wurde. Mit Hilfe dreier Quarzküvetten von 5, 10 und 15 mm Dicke konnten sieben verschiedene Lichtintensitäten bekannter Größe erzeugt werden. Diese verschiedenen Lichtintensitäten riefen bei Belichtung des Filmes über konstante Zeiten (2 sec.) Schwärzungen entsprechender Größe hervor.

Diese Intensitäten sind in Tab. 6 zusammen mit den entsprechenden Schwärzungen, welche mit dem Mikrophotometer ausgemessen wurden, wiedergegeben. Zwecks Eliminierung der Reflexionsverluste an den Küvettenwänden befanden sich die 3 Küvetten stets, also gegebenenfalls ungefüllt, im Strahlengang. Die volle, ungeschwächte Intensität ist gleich 100 gesetzt.

Tabelle 6

Schichtdicke der Graulösung	Intensität des Lichtes in willk. Einheiten	Schwärzungen $S = \log i_o/i$
0	100,0	1,966
5	56,2	1,735
10	31,6	1,278
15	17,8	0,856
20	10,0	0,424
25	5,62	0,231
30	3,16	0,090

Mit Hilfe dieser Werte wurde die in Abb. 13 wiedergegebene Schwärzungskurve aufgenommen. Als Ordinate ist die Schwärzung S, als Abszisse der Logarithmus der Lichtintensität J aufgetragen. Im Bereich zwischen den Schwärzungen 0,4 und 1,7 verläuft die Kurve angenähert gerade. Für kleine Intensitäten nähert sie sich asymptotisch dem Wert 0 ($S = 0$ für $\log J = -\infty$). Aus der Schwärzungskurve entstammen die den gemessenen Schwärzungswerten entsprechenden log J-Werte aller folgender Messungen.

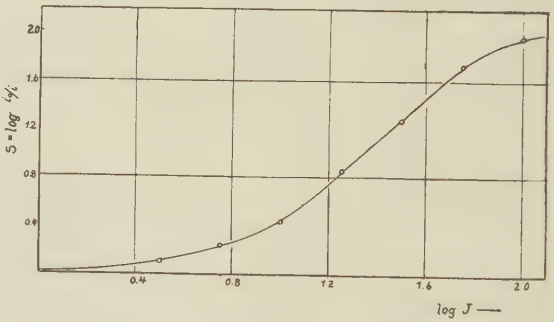


Abb. 13

Schwärzungskurve für Agfa-Isochrom-Rollfilm (18/10° Din).

Dieses Verfahren erforderte die genaueste Einhaltung stets gleicher Bedingungen bei der Zubereitung des photographischen Filmes. So wurde jeder Film mit einem stets frisch angerichteten Entwicklerbad (Metol-Hydrochinon 1 : 4 verdünnt) bei einer angenähert gleichen Temperatur von 20° und einer stets gleichen Entwicklungsdauer von 8 Min. entwickelt. Auch für die Fixierung lagen konstante Bedingungen vor. Diese Maßnahmen waren erforderlich, da z. B. verschiedene Entwicklungszeiten oder verschiedene Entwicklerkonzentrationen eine Aenderung des Kontrastfaktors und da-

mit eine veränderte Neigung des geradlinigen Teils der Schwärzungskurve gegen die Abszissenachse hervorzurufen vermögen.

Kleine Unterschiede hinsichtlich der Neigung der Schwärzungskurve werden überdies auch durch Unterschiede in der Wellenlänge des die Schwärzung erzeugenden Lichtes hervorgerufen[30]. Aus diesem Grunde erfolgte die Aufnahme der Schwärzungskurve mit der Wellenlänge 500 mμ, da die Maxima der Lumineszenzspektren im allgemeinen in der Nähe dieser Wellenlänge liegen. Die sich aus den geringen Neigungsunterschieden ergebenden Fehler der Intensitätsmessungen wurden vernachlässigt.

Meßergebnisse: Nach dem geschilderten Verfahren wurde zunächst die Erregungsverteilung der pulverförmigen Leuchtstoffe KJ-Sn, KBr-Sn und KCl-Sn ausgemessen. Abb. 14 gibt für diese Leuchtstoffe die Abhängigkeit des Logarithmus der Emissionsintensität von der erregenden Wellenlänge wieder.

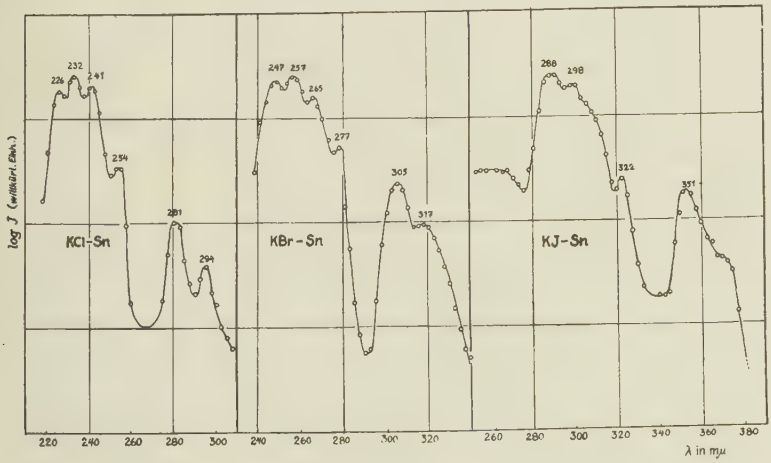
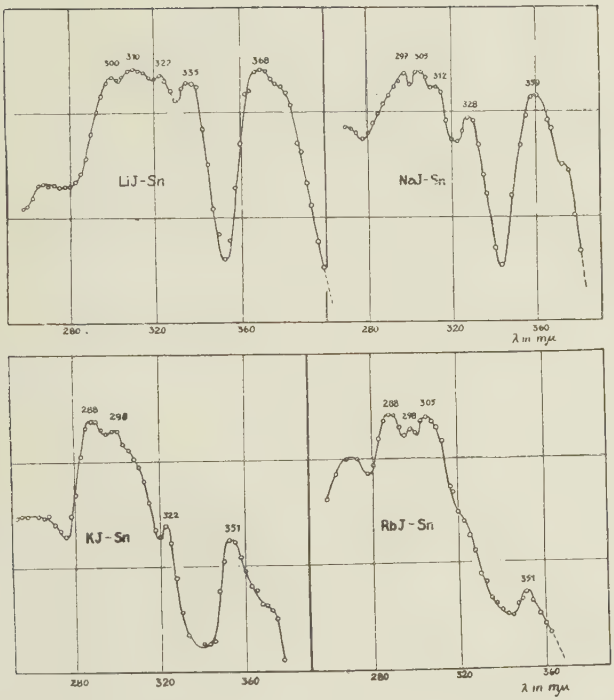


Abb. 14

Spektrale Erregungsverteilung der Leuchtstoffe KJ-Sn, KBr-Sn und KCl-Sn.

Wie vermutet, zeigt die Erregungsverteilung einen der Absorption ganz ähnlichen Verlauf: eine zweifach unterteilte Bande im langwelligen UV wird durch ein tieferes Minimum von der in vier Teilbanden aufgelösten, kurzwelligen Bandengruppe getrennt. Die Erregungsverteilungen stimmen mit den entsprechenden Absorptionskurven in Form und Lage überein. Die gute Uebereinstimmung ist umso bemerkenswerter, als es sich doch um zwei recht verschiedene Vorgänge handelt, welche überdies nach zwei verschiedenen Verfahren meßtechnisch erfaßt wurden. Kleine Unterschiede in der absoluten Höhe der einzelnen Banden sind eines Teiles auf die durch diese Verschiedenheit der Meßverfahren bedingten Fehler, und zum anderen Teil auf den Umstand zurückzuführen, daß nicht ein und dasselbe Präparat für beide Meßverfahren verwendet wurde. Gesondert hergestellte Präparate werden indessen stets geringe Unterschiede in der Konzentration der tatsächlich eingebauten Aktivatormengen und damit auch Verschiedenheiten der Höhe der einzelnen Banden aufweisen müssen.

Deutlich kommt auch die bereits bei den Absorptionsmessungen festgestellte Verschiebung des Bandensystems der Sn-Kaliumhalogenide beim Uebergang von einem Halogen zum anderen zum Ausdruck. Um darüber hinaus den Einfluß des Kations auf die Lage der Erregungsverteilung zu untersuchen, wurden auch für die mit Sn aktivierten Jodide der Elemente Li, Na, Rb und Ca die Erregungsspektren ausgemessen. Desgleichen wurde die spektrale Erregungsverteilung für die Bromide des Na, Rb, Cs und NH_4 und für die Chloride des Na und Rb festgelegt. Die Kurven sind in den folgenden Abbildungen 15, 16 und 17 wiedergegeben. Die entsprechenden Erregungsverteilungen der Leuchtstoffe LiBr-Sn, LiCl-Sn, CsCl-Sn und CsJ-Sn konnten infolge des äusserst schwachen Lumineszenzlichtes nicht erfaßt werden. Die Herstellungs- und Meßbedingungen für die einzelnen Präparate sind in Tab. 7 angegeben.


LiJ-Sn
NaJ-Sn
KJ-Sn
RbJ-Sn
280
320
360
λ in mμ

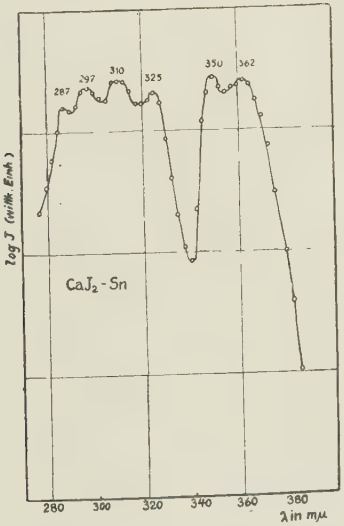
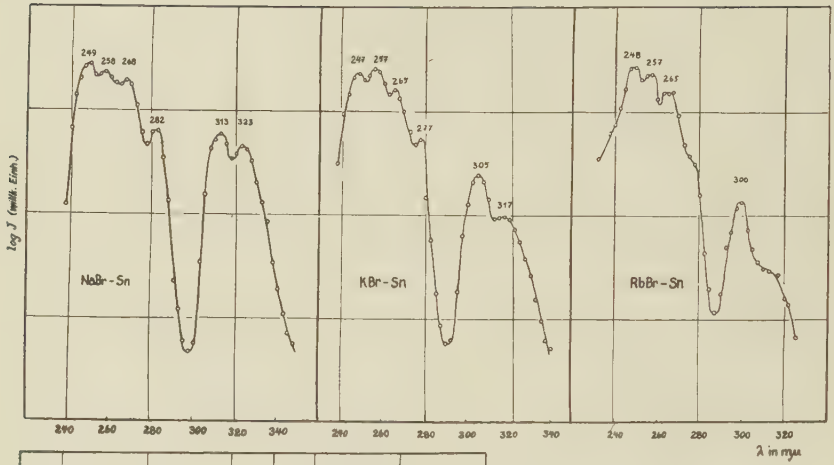

CaJ2-Sn
log J (willk. Einh.)
280
300
320
340
360
380
λ in mμ

Abb.15


log J (willk. Einh.)
NaBr-Sn
KBr-Sn
RbBr-Sn
λ in mμ

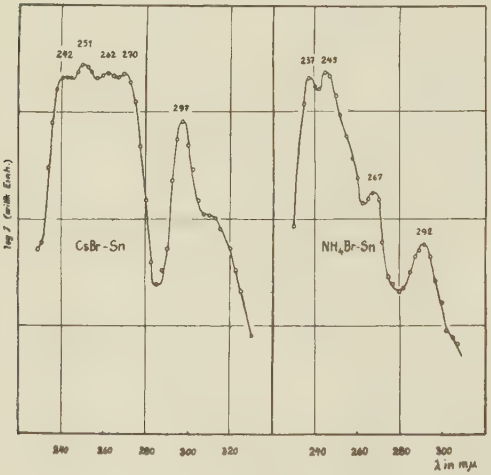

log J (willk. Einh.)
CsBr-Sn
NH4Br-Sn
λ in mμ

Abb.16

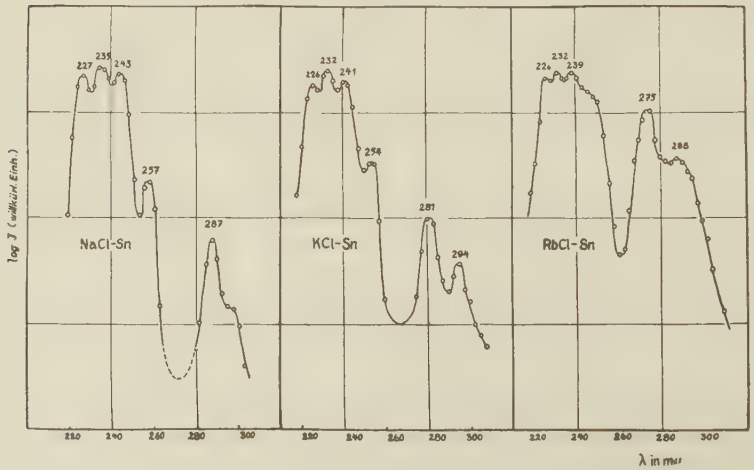

log J (willkürl. Einh.)
NaCl-Sn
KCl-Sn
RbCl-Sn
λ in mμ

Abb.17

Tabelle 7

Grundstoff	Herstellung aus der	Sn^{++}-Zusatz auf 1g Grundstoff ca.	Belichtungszeit in sec.
LiJ	Schmelze	0,5 mg	5
NaJ	wässrigen Lösung	2,5	6
KJ	" "	2,5	10
RbJ	" "	2,5	10
CaJ_2	Schmelze	0,5	5
NaBr	"	0,5	4
KBr	"	5	4
RbBr	"	2,5	15
CsBr	"	5	10
NH_4Br	wässrigen Lösung	5	60
NaCl	Schmelze	5	20
KCl	"	5	10
RbCl	"	5	20

Das Ergebnis aller Messungen bringt klar zum Ausdruck, daß das charakteristische Bandensystem bei allen untersuchten Leuchtstoffen in seiner Grundform unverändert wiederkehrt. Indessen sind verschiedene Einflüsse der Grundstoffbeschaffenheit auf die Lage und in geringem Maße auf die Form der einzelnen Banden feststellbar. So tritt eine geringe Verschiebung der Erregungsverteilung nach kurzen Wellen mit zunehmendem Ionenradius des Grundstoffkations, also in der Reihe LiJ-RbJ, ein. In derselben Reihenfolge nimmt die Höhe der langwelligen Banden ab, ganz entsprechend der Tatsache, daß die Helligkeit der Leuchtstoffe vom LiJ zum RbJ geringer wird.

Trotz dieser Veränderungen bleibt der allgemeine Charakter der Erregungsverteilung für alle Leuchtstoffe derselbe. Es scheint also dementsprechend in allen das gleiche Leuchtzentrum vorhanden zu sein. Und zwar ist offenbar in erster Linie das Zinnion dafür verantwortlich zu machen. Darüber hinaus ist indessen auch eine Beteiligung der Halogenionen anzunehmen, da diese auf die Lage des Bandensystems einen relativ großen Einfluß ausüben.

Diese Tatsachen geben zu der Annahme Veranlassung, daß die Leuchtzentren der untersuchten Leuchtstoffgruppe - ähnlich wie die eingangs erwähnten Pohlschen Halogenidleuchtstoffe - eine

Beschaffenheit von der Art Wernerscher Komplexsalze aufweisen. Aus diesem Grunde wurde die Ausführung der im folgenden Teil geschilderten Absorptionsmessungen an wässrigen Lösungen, welche das Zinn in Form von Komplexionen enthalten, unternommen.

V. Messung der spektralen Absorption der wässrigen, Zinn-haltigen Halogenidlösungen.

Bei der Auflösung geringer Mengen eines Zinnhalogenides in wässrigen Lösungen mit verschiedener Konzentration an Halogenionen wird nach M. Prytz[31] das Zinn ganz nach Maßgabe der Halogenionenkonzentration in verschiedenen Verbindungsformen in der Lösung aufgenommen. So bilden sich, angefangen vom doppelt positiv geladenen Zinnion, mit zunehmender Konzentration der Halogenionen Verbindungen der Art $SnCl^{\cdot}$, $SnCl_2$, $(SnCl_3)'$ und schließlich in höchstkonzentrierten Halogenidlösungen der gesättigte Komplex $(SnCl_4)''$.

Die Sn-Halogenidleuchtstoffe stellen nun ganz ähnliche Mischsysteme von kleinen Mengen Sn in einem großen Ueberschuß von Halogenionen dar. Da überdies die Herstellung der Leuchtstoffe aus den wässrigen Lösungen ohne nachfolgende Hitzebehandlung durchaus möglich ist, (z. B. sehr schön beim KJ-Sn) war anzunehmen, daß als Komplexionen in der Lösung vorhandenen Zinnmengen beim Auskristallisieren auch in dieser Form vom Grundstoffkristall aufgenommen werden.

Eine Bestätigung dieser Vermutung war nun am einfachsten durch eine Untersuchung der Absorptionsverhältnisse in den wässrigen Lösungen der Leuchtstoffkomponenten im Vergleich mit der Absorption der kristallinen Stoffe zu erbringen. Eine Uebereinstimmung der Absorption der Lösungen mit der Absorption der Kristalle und darüber hinaus mit den spektralen Erregungsverteilungen mußte damit unmittelbar die Beschaffenheit der für das Leuchten maßgebenden Molekülgebilde erkennbar machen.

Die Absorption des Systems: wässerige Alkalihalogenid-Lösung + Zinn ist erstmalig von H. Fromherz[32] untersucht worden. Danach liegen die Absorptionen der komplexen Sn-Verbindungen im Gebiet der Kristallabsorptionen. Der Verlauf der Absorptionskurven (s. die gestrichelten Kurven in Abb. 18, 19 und 20) ist indessen zu verwaschen, um eine Identität mit der Absorption der kristallinen Stoffe eindeutig feststellen zu können.

Es wurde daher der Versuch unternommen, durch Konzentrationsänderungen der maßgebenden Partner einerseits und durch Verwendung der Wasserstofflampe als Lichtquelle an Stelle der von Fromherz benutzten, an bestimmte Wellenlängen gebundenen Linienspektren andererseits eine Auflösung des Absorptionsspektrums in einzelne Banden zu erreichen.

Die meßtechnische Festlegung der Absorption der wässrigen Leuchtstofflösungen geschah wiederum mit Hilfe des lichtelektrischen Verfahrens. Die Meßanordnung und die Apparatur war die gleiche wie die auf Seite 14 ff. beschriebene. An Stelle des absorbierenden Einkristalles befand sich jetzt die zu untersuchende Flüssigkeit in einer Quarzküvette (von einer Dicke von 77 μ) im Strahlengang.

Die Lösungen wurden so hergestellt, daß zu den wässrigen Lösungen von Jodiden, bzw. Bromiden oder Chloriden kleine Mengen Zinnhalogenid zugesetzt wurden. Die Lösungen wurden stets unmittelbar vor Beginn der Absorptionsmessung zubereitet und so wenig wie möglich mit der Luft in Berührung gebracht, um jede Oxydationswirkung durch den Luftsauerstoff zu verhindern.

Für die beabsichtigte Aufspaltung des Absorptionsbandensystems war es notwendig, kleinste Zinnmengen in Lösungen mit einer Höchstkonzentration an Halogenionen aufzulösen. Da jedoch die Löslichkeit der Alkalihalogenide in Wasser eine beschränkte ist, wurden z. T. löslichere Halogenverbindungen verwendet, wie z. B. CaJ_2 und die Säuren HBr und HCl. Dies konnte ohne Bedenken geschehen, da ja in der Lösung der Einfluß des Kations auf den Absorptionsverlauf unwesentlich ist. Die Bestimmung der Halogenkonzentration in den Lösungen erfolgte durch Einwaage, bei den Säuren aus dem spezifischen Gewicht und in der CaJ_2-Lösung (wegen

der hygroskopischen Eigenschaften des CaJ_2) durch gravimetrische Bestimmung des Ca. Die Konzentration des Zinns wurde titrimetrisch bestimmt. Die Ausgangsstoffe für die Lösung bildeten analysenreine Salze von Schering-Kahlbaum und Merck. Der Einfluß der unter Umständen vorhandenen Verunreinigungen der Stoffe auf die Absorption wurde wieder ähnlich wie bei den Absorptionsmessungen am Kristall dadurch vermieden, daß bei der Berücksichtigung der Reflexion an den Wandungen der Küvette diese bei der J_o-Messung nicht leer, sondern mit einer $Sn^{\cdot\cdot}$-freien Alkalihalogenidlösung der gleichen Halogenionenkonzentration wie die $Sn^{\cdot\cdot}$-haltigen Halogenidlösungen gefüllt war. Auf diese Weise konnte auch wieder die im kurzen UV einsetzende Ueberlagerung der eigentlichen Sn-Komplexabsorption durch die Eigenabsorption der Halogenionen ausgeschaltet werden.

Die Meßergebnisse der Absorptionsmessungen an einer Reihe von Lösungen des Systems Jodid + Zinn sind in Abb. 18 enthalten. Es ist

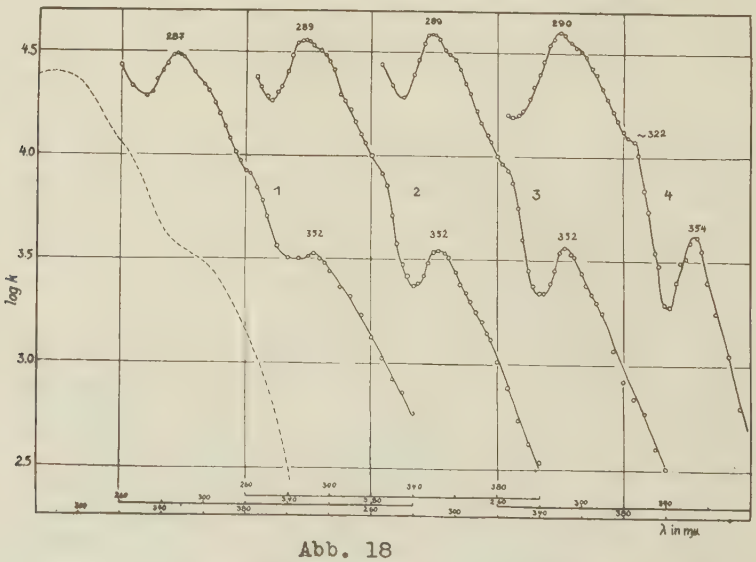


Abb. 18

Absorption einer Lösung von SnJ_2 in konzentrierten Jodidlösungen.

darin die Abhängigkeit des Logarithmus des Extinktionskoeffizienten k, dessen absolute Größe ja infolge der Kenntnis der Sn-Konzentration hier nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz berechenbar ist, von der Wellenlänge dargestellt. Die gestrichelte Kurve ist die von Fromherz gemessene; die folgenden mit den Zahlen 1 bis 4 versehenen Kurven stellen die Absorptionskurven der Zinnkomplexlösungen bei zunehmender Jodionen-Konzentration dar. Die Konzentrationsangaben sind in der Tab. 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

Lösung	J'-Konzentration C_J in Mol/	Sn''-Konzentration C_{Sn} in Mol/	Art der Lösung
Fromherz	2,784	0,0175	Sn'' in KJ
Lsg. 1	3,426	0,0108	" "
Lsg. 2	5,512	$0,0094_8$	" "
Lsg. 3	6,030	$0,0088_4$	" "
Lsg. 4	7,725	$0,0020_3$	" CaJ_2

Das Kurvenbild bringt deutlich zum Ausdruck, daß mit wachsender Konzentration der Lösung an Halogenionen eine starke Auflösung des Absorptionsspektrums in einzelne Banden erfolgt. So gewinnen die Absorptionsbande bei 290 mμ und insbesondere die bei 350 mμ an Schärfe, während zwischen diesen neue, allerdings nur durch Wendepunkte angedeutete Absorptionsbanden entstehen. Gleichzeitig mit dem Schärferwerden rücken die Banden nach langen Wellen.

Die Aufspaltung des Absorptionsspektrums und die gleichzeitig auftretende Vergrößerung der absoluten Bandenhöhe deutet darauf hin, daß mit zunehmendem Halogenüberschuß die Bildung der koordinativ gesättigten Zinnkomplexe gefördert wird.

Genau dieselben Erscheinungen treten bei dem System Bromid + Zinn auf. Auch gelang durch Erhöhung der Bromionen-Konzentration eine Auflösung des Absorptionsspektrums. Dies zeigt Abb. 19. Dagegen konnte bei den entsprechenden Chloridlösungen durch Erhöhung der Halogenkonzentration kaum eine wesentliche Verschärfung im Absorptionsverlauf erreicht werden (Abb. 20). Die Konzentrationsangaben der einzelnen Lösungen sind in Tab. 9 zu-

sammengestellt.

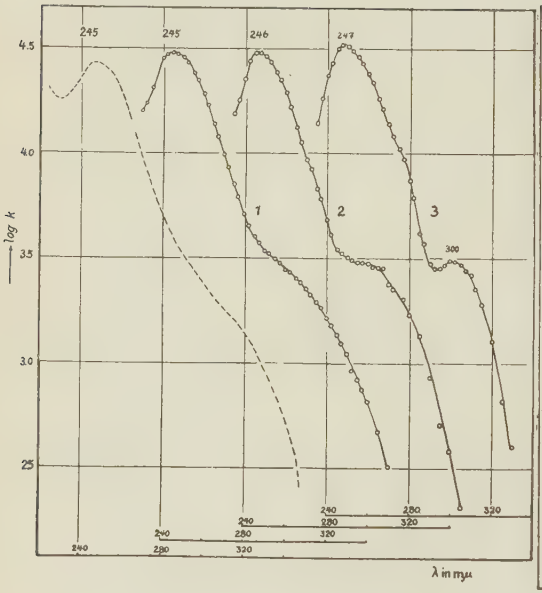


Abb. 19

Absorption einer Lösung von $SnBr_2$ in konzentrierten Bromidlösungen.

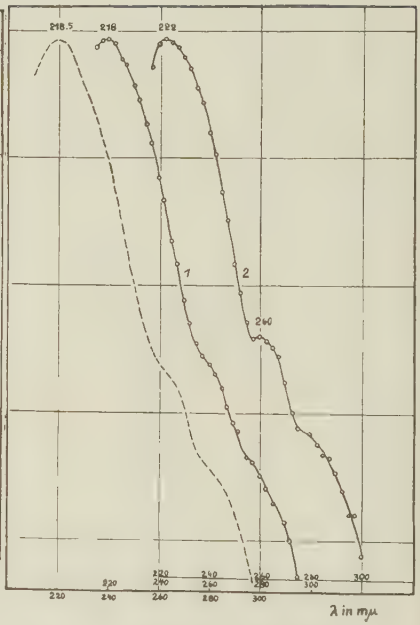


Abb. 20

Absorption einer Lösung von $SnCl_2$ in konzentrierten Chloridlösungen.

Tabelle 9

	Hal'-Konzentration C_{Hal} Mol/	Sn''-Konzentration $C_{Sn''}$ Mol/	Art der Lösung
Lsg. v. $(SnBr_4)$" Fromherz	6,549	0,0981	
Lsg. 1	6,344	0,0118	HBr:1,35
Lsg. 2	8,820	$0,0019_4$	NBr:1,49
Lsg. 3	11,00	$0,0019_4$	$CaBr_2$
Lsg. v. $(SnCl_4)$" Fromherz	7,635	0,753	
Lsg. 1	7,705	$0,0052_2$	HCl:1,126
Lsg. 2	12,15	$0,0052_2$	HCl:1,19

Der Vergleich der Absorption der Lösungen mit denen des entsprechenden Kristalles zeigt, daß die charakteristischen Banden angenähert an den gleichen Stellen des Spektrums liegen. Wie weit diese Uebereinstimmung geht, ist aus der Tab. 10 zu entnehmen, in welcher die Lage der einzelnen Banden der Absorptionen von Lösung und Kristall und gleichzeitig die Bandenlage des Erregungsspektrums zusammengestellt sind. Die eingeklammerten Werte bedeuten die Wellenlängen der lediglich als Wendepunkte angedeuteten Banden.

Tabelle 10

		Bande: 1	2	3	4	5	6
System J-Sn:	1.Erreg.Vert.	(362)	351	322	(305)	298	288
	2.Abs. Krist.	(357)	350	(322)	(310)	297	287
	3.Abs. Lsg.	---	354	(325)	---	(300)	290
System Br-Sn:	1.Erreg.Vert.	317	305	277	265	257	247
	2.Abs. Kridt.	(317)	304	277	265	257	247
	3.Abs. Lsg.	---	300	(281)	---	---	247
System Cl-Sn:	1.Erreg.Vert.	294	281	254	241	232	226
	2.Abs. Krist.	292	282	254	(240)	232	225
	3.Abs. Lsg.	---	(280)	260	---	---	222

Die Unterschiede in der Lage der Absorptionsbanden von Lösung und Kristall, die einige mμ betragen, sind einmal durch die Fehler der Messungen, insbesondere aber durch die Tatsache bedingt, daß infolge der veränderten Umgebung der absorbierenden Moleküle in der Lösung und im Kristall verschiedene Einflüsse die Lage der Absorptionsbanden beeinflussen. So sind gewöhnlich die Absorptionsbanden der Lösung gegenüber denen des Kristalles ein wenig nach langen Wellen verschoben[33]. Diese Unterschiedlichkeit der Bandenlage ist bei den Absorptionen des Systems Sn-J deutlich. Daß bei den Systemen Sn-Br und Sn-Cl die Absorptionsbanden der Lösung z. T. kurzwelliger liegen, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die verwendeten Lösungen noch nicht die zur vollständigen Ausbildung der gesättigten Komplexe erforderliche Höchst-

konzentration an Halogenionen erreicht haben, und die mit der Konzentrationszunahme verbundene Verschiebung des Bandensystems nach langen Wellen noch nicht beendet ist.

Abgesehen von diesen erklärbaren Abweichungen in der Lage der Bandenmaxima ist der allgemeine Verlauf der Absorption in der Lösung und im Kristall und desgleichen der Verlauf der Erregungsverteilung sehr ähnlich. Dies geht besonders aus den Abb. 22 und 23 hervor, in welchen für das System KJ-Sn und KBr-Sn die Absorption der Lösung (Kurve 2), des Kristalls (Kurve 3) und die Erregungsverteilung (Kurve 1) übereinander eingezeichnet sind.

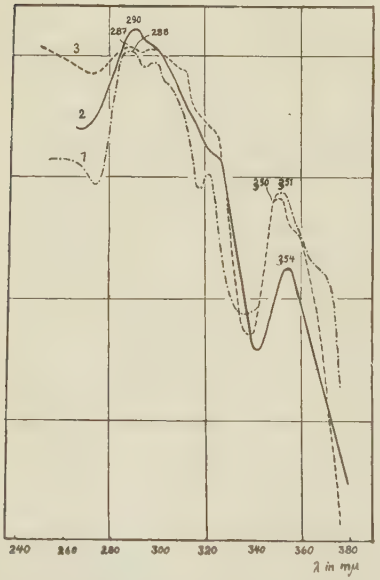


Abb. 22

1. Spektrale Erregungsverteilung des Leuchtstoffes KJ-Sn.
2. Absorption der Lösung von SnJ_2 in konzentrierter Jodidlösung.
3. Absorption des einkristallinen Leuchtstoffes KJ-Sn.

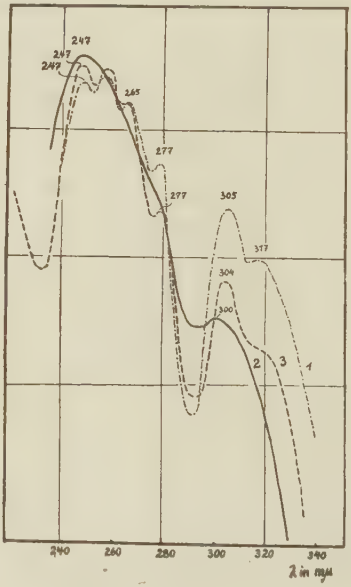


Abb. 23

1. Spektrale Erregungsverteilung des Leuchtstoffes KBr-Sn.
2. Absorption der Lösung von $SnBr_2$ in konzentrierter Bromidlösung.
3. Absorption des einkristallinen Leuchtstoffes KBr-Sn.

VI. Erörterung der Meßergebnisse.

Die Form der Leuchtzentren.

Im folgenden soll untersucht werden, welche Vorstellungen sich über die Beschaffenheit der Sn-Halogenidleuchtstoffe, insbesondere über den Bau und die Zahl der Leuchtzentren an Hand der Meßergebnisse gewinnen lassen, und wie weit diese Vorstellungen mit den bisherigen, in der Einleitung erwähnten Anschauungen über den Aufbau von Leuchtstoffen im Einklang sind.

Die Uebereinstimmung der in den Abb. 22 und 23 wiedergegebenen Kurven läßt ohne weiteres die Folgerung zu, daß ein und dasselbe Molekülgebilde für die Absorption sowohl der Lösung, wie des Kristalles, wie auch für den Leuchtvorgang im Leuchtstoff verantwortlich zu machen ist.

Das Sn ist nun nach Fromherz[32] in der wässrigen Lösung unter den angegebenen Bedingungen, d. h. bei einem großen Ueberschuß von Halogenionen, als koordinativ gesättigter Komplex der Art $(SnHal_4)''$ vorhanden. Daher muß die Absorption der Lösung den gesättigten Komplexen des zweiwertigen Sn zugeordnet werden, und der Bau der für das Leuchten maßgebenden Leuchtzentren ist desgleichen im Sinne der Wernerschen Komplexsalze anzunehmen.

Diese Zentrenform ist nun, wie aus dem ähnlichen Verlauf der Erregungsverteilungen zu schließen ist, in allen mit Sn aktivierten Halogenidleuchtstoffen vorhanden und ist unabhängig von der Art des Grundstoffes, gleichgültig ob dieser nun ein Halogenid der Alkalien oder des Ammoniums oder der Erdalkalien ist. Dies ist umso bemerkenswerter, als diese Stoffe außer ihrer Verschiedenheit in chemischer Hinsicht auch hinsichtlich ihrer Kristallform sehr unterschiedlich sind: die Mehrzahl der Alkalihalogenide kristallisiert im kubischen Gitter des NaCl, die Halogenide des Cs und NH_4^+ kristallisieren im CsCl-Typ, CaJ_2 besitzt ein Gitter vom Schichtengittertyp. Trotzdem muß der Bau der Zentren in allen Stoffen als gleich angesehen werden.

An Hand eines Vergleiches der Absorptionen der Lösungen mit den Kristallabsorptionen ist außer auf den Bau der Zentren auch

auch ein Schluß auf die Zahl der absorbierenden Sn-Komplexmoleküle und damit auf die Zahl der Leuchtzentren möglich. Rein chemisch konnte die Konzentration des Sn infolge der geringen im Kristall eingebauten Mengen nicht nachgewiesen werden. Ausserdem würde jede chemische Bestimmung der im Leuchtstoff enthaltenen Sn-Mengen über das optisch wirksam eingebaute Zinn hinaus auch diejenigen Sn-Mengen erfassen, welche uneingebaut im Kristall (z. B. in Spalten zwischen den einzelnen Kristallblöcken) enthalten sind. Ein Schluß aus der chemisch bestimmten Schwermetallmenge auf die Leuchtzentrenzahl ist somit nicht zulässig.

Auf optischem Wege ist indessen die Bestimmung der wahren, als Leuchtzentren wirksamen Sn-Mengen möglich. Aus der Gleichheit des Baues der absorbierenden Moleküle in der Lösung und im Kristall folgt, daß auch die Extinktionskoeffizienten k_L der Lösung und k_K des Kristalles gleich sein müssen. Bei Kenntnis der Größe $k_L = k_K$ ist dann nach dem Beer-Lambertschen Gesetz der Gehalt des Kristalles an Sn-Ionen berechenbar. Es ist:

$$k_L = k_K = E_K \cdot \frac{1}{c_K} \cdot \frac{1}{d_K}$$

Auf diese Weise wurde für die drei Leuchtstoffe KJ-Sn, KBr-Sn und KCl-Sn mit Hilfe der gemessenen Extinktionen E_K, der Schichtdicke der Kristallplatten d_K und mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten der entsprechenden Lösungen die Sn-Konzentration im Kristall c_K bestimmt. Die zugrundegelegten Werte enthält die folgende Tabelle.

Tabelle 11

Leuchtstoff	Wellenlänge in mμ	Ext.-Koeff. $k_L = k_K$	Extk. E_K	Schichtdicke d_K in cm	Sn-Konz. ber. Mol/L	Mol/Mol KHal
KJ-Sn	290	39900	0,9133	0,0574	4.10^{-4}	$2,1.10^{-5}$
KBr-Sn	247	31600	0,8640	0,0537	5.10^{-4}	$2,1.10^{-5}$
KCl-Sn	225	31600	0,4444	0,0536	$2,6.10^{-4}$	1.10^{-5}

Die Rechnung ergibt die in der letzten Spalte enthaltenen Werte. Es kommen somit auf 1 Sn im KJ-Sn-Leuchtstoff etwa $4,7.10^4$ KJ-

Moleküle, im KBr-Sn-Präparat auf 1 Sn etwa $4{,}7.10^4$ KBr-Moleküle und im KCl-Sn-Leuchtstoff ungefähr 1.10^5 KCl-Moleküle auf 1 Sn. Diese Mengen liegen in der Größenordnung der allgemein in Kristallen einbaufähigen Fremdstoffmengen.

Betrachtungen über den Leuchtvorgang.

An die Betrachtungen über die Beschaffenheit der Sn-haltigen Leuchtstoffe soll sich eine Erörterung der Frage nach dem Leuchtvorgang anschließen. Insbesondere soll untersucht werden, wie weit es möglich ist, an Hand der Erregungsspektren einerseits und der Emissionsspektren andererseits über den Vorgang der Lichtanregung und der Lichtaussendung eine Vorstellung zu gewinnen, welche mit den bestehenden Auffassungen über den Leuchtvorgang in Leuchtstoffen vereinbar ist.

Der Erregungsvorgang.

Die Meßergebnisse bei der Bestimmung der spektralen Erregungsverteilung haben für die untersuchte Leuchtstoffgruppe gezeigt, daß die Erregungsspektren in ihrer Form für alle Sn-Leuchtstoffe zwar den gleichen Charakter besitzen, daß ihre spektrale Lage aber in mehr oder weniger starkem Maße von der Art des Grundstoffes abhängig ist.

In der folgenden Zusammenstellung (Tab. 12) kommen die Unterschiede der Erregungsenergie in Abhängigkeit von der Art des Grundstoffes zum Ausdruck. Es wurde die Lage der am deutlichsten ausgeprägten Maxima der kurzwelligen Bande des Bandendubletts für die einzelnen Leuchtstoffe im Energiemaß (kcal) berechnet.

Tabelle 12

Lage der 1. Erregungsbande (in kcal)

	Li	Na	K	Rb	Cs	NH_4
Jodid	77,1	79,1	80,9	80,9	--	--
Bromid	--	90,7	93,1	94,6	95,6	97,2
Chlorid	--	98,9	101,0	103,2	--	--

Wie die Zusammenstellung zeigt, nimmt die Erregungsenergie, welche zur Erregung der Leuchtstoffe in den einander entsprechenden Banden erforderlich ist, für Leuchtstoffe mit gleichen Grundstoffkation in der Richtung Jodid-Bromid-Chlorid in verhältnismäßig großem Maße zu. In Leuchtstoffen mit gleichem Anion, aber verschiedenem Kation steigt die Erregungsenergie in geringem Maße in der Reihe Li-Na-K usw.

Es erhebt sich nun die Frage nach dem Vorgang der Erregung eines Leuchtstoffes bei Einstrahlung von Licht. Hierfür ist zunächst die Tatsache von Bedeutung, daß die Absorption einer Lichtenergie von der Größe der Erregungsenergie (UV-Licht) nur auf Grund eines Elektronensprunges möglich ist. Eine Beantwortung der Frage, zwischen welchen Bestandteilen des Leuchtzentrums der Elektronenübergang stattfindet, ist zunächst nicht möglich. Das Absorptionsspektrum der Sn-haltigen Halogenidleuchtstoffe ist zu kompliziert, um aus dessen Form und aus der Lage der einzelnen Banden einen bestimmten Vorgang ablesen zu können. Es läßt sich in Hinsicht auf den Erregungsvorgang nur soviel sagen, daß durch den beim Erregungsvorgang stattfindenden Elektronenübergang im Zentrenmolekül ein Zustand geschaffen werden muß, welcher den Ausgangspunkt für die Lichtaussendung des Leuchtstoffes bildet.

Gelänge es nun auf irgend eine Weise von dem für den Emissionsvorgang maßgeblichen Ausgangszustand Kenntnis zu erlangen, dann wäre es möglich, eine Voratellung über den Verlauf des Leuchtvorganges in Hinsicht auf die Erregung und die Emission zu gewinnen.

Es ist nun in der Tat eine Klärung der Frage nach dem Ausgangszustand und dem Verlauf des Emissionsvorganges möglich. Dies soll die folgende Betrachtung der Emissionsspektren der Sn-Halogenidleuchtstoffe im Zusammenhang mit dem Chemilumineszenzleuchten gasförmiger Sn-Halogenide zeigen, welches von Polanyi und Schay[34)] beobachtet und näher untersucht worden ist.

Nach Polanyi und Schay treten bei der Reaktion der gasförmigen Tetrahalogenide des Sn^{4+} mit Alkalimetalldämpfen in der sogenannten "verdünnten Flamme" helle Leuchterscheinungen auf. Das ausgestrahlte Licht, welches sich kontinuierlich über einen grö-

ßeren Spektralbereich erstreckt, ist in seiner Farbe abhängig von der Art des Zinnhalogenides, welches mit dem Alkalimetall reagiert. Es wurde beobachtet bei der Reaktion von

Na mit $SnCl_4$	ein blaues Leuchten
K mit $SnCl_4$	ein blaues Leuchten
Na mit $SnBr_4$	ein grünes Leuchten
Na mit SnJ_4	ein gelbes Leuchten

Aehnliche Leuchterscheinungen zeigten sich auch bei der Einwirkung von Erdalkalimetallen auf die Sn-Tetrahalogenide. Die Chemilumineszenzspektren sind reine Kontinua. Sie zeigen einen glockenförmigen Aufbau: die Intensität fällt von einem Maximum nach beiden Seiten ziemlich symmetrisch ab.

Beim Vergleich dieser Chemilumineszenzspektren mit den Spektren der Photolumineszenz der entsprechenden Sn-Halogenidleuchtstoffe zeigt sich eine große Aehnlichkeit in Hinsicht auf ihre Form und ihre spektrale Lage.

Wie schon eingangs (s. Tab. 1, S. 9) erwähnt wurde, wird die Farbe der Emission bei den Sn-Halogenidleuchtstoffen wesentlich durch die Art des Grundstoffes bestimmt. So zeigt schon die Betrachtung des Leuchtstoffleuchtens, daß das Emissionslicht umso langwelliger wird, wenn an Stelle eines Chlorides ein Bromid oder ein Jodid den Grundstoff bildet. Es leuchtet z. B.:

KCl-Sn	grünblau	NaCl-Sn	blau
KBr-Sn	grün	NaBr-Sn	blaugrün
KJ-Sn	gelb	NaBr-Sn	grün

Die Aenderung der Leuchtfarbe der Photolumineszenz bei Grundstoffen mit verschiedenem Halogen ist also ganz gleichsinnig der Farbverschiedenheit der Chemilumineszenz für die verschiedenen Sn-Tetrahalogenide.

Zwecks Feststellung der Form und der genauen Lage der Photolumineszenzspektren wurden diese für eine Reihe von Leuchtstoffen ausgemessen. Die Ausmessung der spektralen Verteilung der Emissionen geschah mit Hilfe des König-Martensschen Spektralphotometers durch Vergleich der spektralen Helligkeiten des Leuchtstoffes einerseits mit denen einer Vergleichslampe andererseits. Als Vergleichslichtquelle diente eine Osram-Schmalfilmlampe, die

auf eine Farbtemperatur von 2500° K eingestellt war. Die spektrale Verteilung des Lichtes dieser Lampe ergibt sich nach dem Planckschen Strahlungsgesetz. Die Lampe wurde vor dem Gebrauch bis zur konstanten Helligkeit eingebrannt.

In den folgenden Abb. 24-27 ist die spektrale Verteilung der Emission für eine Reihe von Leuchtstoffen wiedergegeben. Es ist die Intensität in willkürlichen Einheiten in Abhängigkeit von der Wellenlänge eingezeichnet. Die Intensität im Maximum ist für alle Emissionskurven auf gleiche Höhe gebracht.

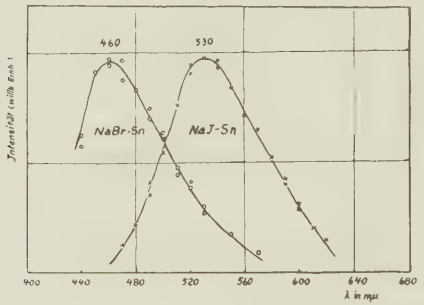


Abb. 24

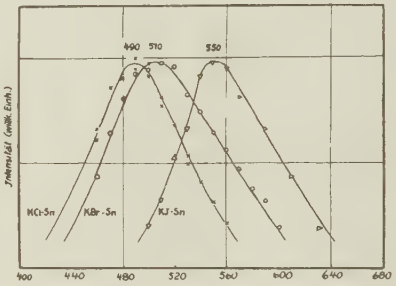


Abb. 25

Spektrale Verteilung der Emission.

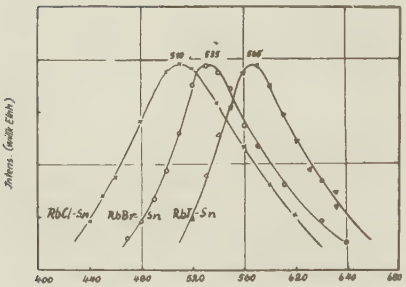


Abb. 26

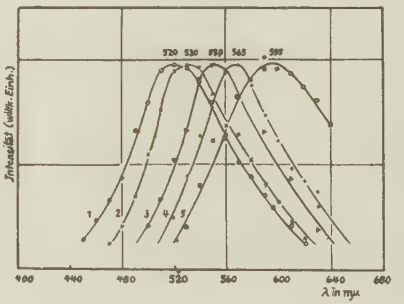


Abb. 27

1. LiJ-Sn
2. NaJ-Sn
3. KJ-Sn
4. RbJ-Sn
5. NH_4J-Sn

Spektrale Verteilung der Emission.

Aus den Messungen geht der einfache, glockenförmige Aufbau der Photolumineszenzspektren hervor. Sie gleichen also hinsichtlich ihrer Form völlig den Polanyischen Chemilumineszenzspektren. Aber auch hinsichtlich ihrer spektralen Lage zeigt sich eine große Aehnlichkeit, wie aus der folgenden Zusammenstellung (Tab. 13) hervorgeht, welche die Grenzen der Kontinua für die beiden Arten von Spektren wiedergibt.

Tabelle 13

System	Chemilumineszenz nach Polanyi	Photolumineszenz
Na-Cl-Sn	405 - 540 mμ	400 - 540 mμ
Na-Br-Sn	440 - 600	410 - 580
Na-J -Sn	500 - 620	460 - 630
K -Cl-Sn	400 - 550	410 - 580
K -Br-Sn	---	430 - 600
K -J -Sn	---	480 - 650

Die Lage der Chemilumineszenzspektren wurde von Polanyi an Hand einer photographischen Spektralaufnahme bestimmt. Die spektrale Emissionsverteilung der Sn-Leuchtstoffe ergibt sich aus den Meßkurven in Abb. 24-27. Für den Leuchtstoff NaCl-Sn mußte jedoch die spektrale Lage des Emissionslichtes aus einer Spektralaufnahme[+)] (Abb, 28) entnommen werden, da hier das subjektive Meßverfahren mit Hilfe des König-Martens infolge der geringen Helligkeit des Leuchtstoffes und der geringen Blauempfindlichkeit des Auges versagte. Die Aufnahme enthält gleichzeitig die Spektren der Leuchtstoffe NaBr-Sn und NaJ-Sn.

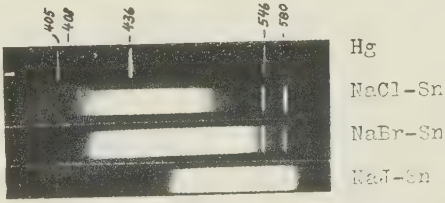


Abb. 28
Spektrale Verteilung der Emission.

+) Agfa Spektral total rapid.

Die bei den beiden Arten von Lumineszenzspektren beobachtete Aehnlichkeit in Hinsicht auf ihren Bau und ihre spektrale Lage gibt Veranlassung zu der Vermutung, daß den beiden Leuchterscheinungen eine gleiche Ursache zugrundeliegt. Und man geht wohl nicht ganz fehl in der Annahme, daß bei der Reaktion der gasförmigen Sn-Tetrahalogenide einerseits und bei dem Emissionsakt im kristallinen Leuchtstoff andererseits ein gleichartiger Vorgang sich abspielt.

Polanyi und Schay haben nun eine Deutung des Leuchtvorganges bei der Reduktion der gasförmigen Halogenide des 4-wertigen Sn durch Alkalimetalldämpfe gegeben. Auf Grund energetischer Betrachtungen am Beispiel der Reaktion $Na + SnCl_4$ gelangen die genannten Verfasser zu der Ansicht, daß diese Reaktion, als deren Endprodukte NaCl und $SnCl_2$ festgestellt wurden, in zwei Stufen erfolgt, und zwar nach dem Schema:

$$\text{I.} \quad SnCl_4 + Na = NaCl + SnCl_3 + 0 \text{ kcal}$$
$$\text{II.} \quad SnCl_3 + Na = NaCl + SnCl_2 + 74 \text{ kcal.}$$

Während bei dem Vorgang I Energie weder frei wird noch verbraucht wird, verläuft die Reaktion II unter Abgabe von etwa 74 kcal. Diese Energie entspricht ungefähr derjenigen des bei der Reaktion ausgestrahlten Lichtes. Darüber hinaus besteht nach Polanyi noch die Möglichkeit, daß ein intermediär gebildetes $SnCl_3$-Molekül mit einem gleichen unter Disproportionierung des $Sn^{\cdots}$ nach der Gl.:

$$\text{III.} \quad SnCl_3 + SnCl_3 = SnCl_2 + SnCl_4 + 74 \text{ kcal}$$

reagiert. Auch dieser Vorgang müßte unter Abgabe von etwa 74 kcal verlaufen.

Als der das Leuchten verursachende Elementarakt kann nun nach Polanyi entweder der Vorgang II oder III angesehen werden; die dabei freiwerdende Energie wird als Licht ausgestrahlt.

Unter Berücksichtigung der geschilderten Aehnlichkeit der Chemilumineszenzspektren mit den Leuchtstoffspektren könnte man geneigt sein, für die Lichtaussendung im kristallinen Leuchtstoff einen den Reaktionen II und III ähnlichen Vorgang anzunehmen. Während indessen der Versuch, mit Hilfe der durch Gl. III gegebenen Reaktion eine Vorstellung über den Emissionsverlauf im

Leuchtstoff zu gewinnen, auf große Schwierigkeiten stößt, ergibt sich auf Grund der Reaktion II ein einfaches Bild; danach wäre der Emissionsvorgang z. B. im NaCl-Sn-Leuchtstoff in der Reduktion eines $SnCl_3$-Moleküls durch ein Na-Metallatom zu sehen.

Das Vorhandensein von $SnCl_3$ und metallischem Natrium wäre demnach als Ausgangszustand für den Emissionsvorgang anzusehen. Da nun im kristallinen Leuchtstoff das Sn ursprünglich als zweiwertiges Ion und das Natrium als einwertiges Ion vorhanden sind, muß das System $SnCl_3$ + Na-Metall erst geschaffen werden. Es ist naheliegend, für diesen Vorgang die erregende Absorption verantwortlich zu machen.

Für den Leuchtvorgang in den Sn-Halogenidleuchtstoffen ergibt sich nach diesen Ueberlegungen, wenn überdies die komplexe Beschaffenheit der Leuchtzentren berücksichtigt wird, etwa folgendes Bild:

IV. Absorp.: $(Sn^{2+}Cl_4)'' + 2\ Na^+ + h\nu = (Sn^{3+}Cl_4)' + Na^+ + Na$

V. Emiss.: $(Sn^{3+}Cl_4)' + Na^+ + Na = (Sn^{2+}Cl_4)'' + 2\ Na^+ + h\nu'$.

Der Absorptionsvorgang besteht demnach in einem Uebergang eines Elektrons vom Komplexion $(SnCl_4)''$ zu einem der außerhalb des komplexen Anions stehenden Na-Ionen. Dieses wird dadurch zu metallischem Natrium neutralisiert, während das komplexe Anion unter gleichzeitiger Oxydation des $Sn^{\cdot\cdot}$ zu $Sn^{\cdot\cdot\cdot}$ als elektronenärmeres Anion zurückbleibt.

Es erhebt sich hier die Frage, wer der eigentliche Elektronenspender in dem aus $Sn^{\cdot\cdot}$- und Cl'-Ionen bestehenden Komplexion $(SnCl_4)''$ ist. Es besteht einmal die Möglichkeit, dass eine Elektronenabspaltung unmittelbar am $Sn^{\cdot\cdot}$-Ion einsetzt, was eine Oxydation des $Sn^{\cdot\cdot}$ zu $Sn^{\cdot\cdot\cdot}$bedeuten würde. Es ist aber auch denkbar, daß die Abspaltung eines Elektrons an einem der komplex gebundenen Cl'-Ionen stattfindet. Hierdurch entstände ein Halogenatom, welches von dem zweiwertigen $Sn^{\cdot\cdot}$-Ion unter Oxydation zu $Sn^{\cdot\cdot\cdot}$ gebunden werden müßte, da nach Polanyi der Vorgang $SnCl_2$ + Cl = $SnCl_3$ exotherm verläuft. Für die zweite Möglichkeit der mittelbaren Oxydation des $Sn^{\cdot\cdot}$ zu $Sn^{\cdot\cdot\cdot}$ unter intermediärer Bildung eines Halogenatoms würde die Tatsache sprechen, daß nach Hilsch

und Pohl[35] bei Lichtabsorption in Halogeniden die Elektronenabspaltung am Halogenion ansetzt.

Der durch den Absorptionsvorgang gebildete Zustand (Gl. IV) ist nun als sehr unbeständig anzusehen. Das Leuchtzentrum ist daher bestrebt, aus diesem Zwangszustand wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückzukehren. Dieser Rückgang erfolgt wie beim Polanyischen Chemilumineszenzleuchten im Sinne einer Reduktion des $Sn^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Sn^{\cdot\cdot}$ durch das Na-Metall unter Ausstrahlung von Licht (Gl. V). Während nun beim Reaktionsleuchten der gasförmigen Stoffe die für den Leuchtvorgang erforderliche Isolation des leuchtenden Teilchens durch den dampfförmigen Zustand selbst gegeben ist, scheint im kristallinen Leuchtstoff die komplexartige Beschaffenheit der Leuchtzentren für die notwendige Isolation zu sorgen.

Diese Vorstellungen über den Aufbau und den Leuchtvorgang der Sn-haltigen Leuchtstoffe entsprechen im übrigen völlig den von Schenck über den Leuchtvorgang in den Sulfidphosphoren gewonnenen Anschauungen, welche bereits eingehend in der Einleitung geschildert wurden. Danach ist der Erregungsvorgang ebenfalls in einem Elektronenübergang von einem aus dem Schwermetallion und $S^{\cdot\cdot}$-Ionen bestehenden Komplexion zu dem außerhalb stehendem Grundstoffkation zu sehen, wobei dieses zum Metall neutralisiert wird und das Schwermetallion in eine höhere Oxydationsstufe übergeht. Die Rückbildung des Ausgangszustandes stellt dann den Emissionsvorgang dar. Als Elektronenspender wird der anionische Schwefel angesehen.

Die Vorstellungen, welche sich über den Leuchtvorgang in den Sn-Halogenidleuchtstoffen auf Grund der Aehnlichkeit der Photolumineszenz- und der Chemilumineszenzspektren gewinnen ließen, gründen sich auf die von Polanyi gegebene Erklärung für den Chemilumineszenzvorgang

Wie weit die Vorstellungen über den Leuchtvorgang in den Halogenidleuchtstoffen in ihren Einzelheiten zu Recht bestehen, hängt von der völligen Klärung des Chemilumineszenzvorganges ab. Die genaue Untersuchung der Reaktionen der gasförmigen Tetrahalogenide des Sn mit Alkali- oder Erdalkalimetalldampf würde diese

Frage entscheiden. Es läßt sich indessen mit großer Wahrscheinlichkeit jetzt schon sagen, daß der Vorgang der Erregung und des Leuchtens in den Sn-haltigen Halogenidleuchtstoffen im Sinne einer Oxydations-Reduktions-Erscheinung verläuft.

Zusammenfassung.

1. Es wird die ultraviolette Absorption von einkristallinen Sn-haltigen Kaliumhalogenidleuchtstoffen gemessen.

2. Zum Nachweis, daß das gemessene Absorptionsspektrum mit dem Spektrum der Erregungsverteilung der entsprechenden pulverförmigen Leuchtstoffe übereinstimmt, wird die spektrale Erregungsverteilung für die genannten Leuchtstoffe ausgemessen. Absorption und spektrale Erregungsverteilung stimmen gut in Form und Lage überein.

3. Die spektrale Erregungsverteilung wird für eine Reihe weiterer, pulverförmiger Halogenidleuchtstoffe, nämlich für einige mit Sn aktivierte Halogenide des $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ ausgemessen. Die spektrale Erregungsverteilung ist für alle Stoffe hinsichtlich ihrer Form ähnlich. Nur ihre Lage im Spektrum ist von der Art des Grundstoffes abhängig. In der Reihe der Halogenide Chlorid-Bromid-Jodid wird die Erregungsverteilung nach langen Wellen, in der Reihe $Li^{\cdot}$ - $Na^{\cdot}$ - $K^{\cdot}$ usw. ein wenig nach kurzen Wellen verschoben.

4. Es wird gezeigt, daß das Absorptionsspektrum der geringe Mengen $Sn^{\cdot\cdot}$ enthaltenen, höchstkonzentrierten Alkalihalogenidlösungen im wesentlichen den gleichen Aufbau wie die Erregungsverteilung der entsprechenden Leuchtstoffe besitzt. Da die Absorption der Lösungen durch komplexe Sn-Halogen-Ionen der Art $(SnHal_4)''$ verursacht wird, ist auch der Bau der Leuchtzentren in den Sn-haltigen, kristallinen Leuchtstoffen im Sinne dieser koordinativ gesättigten Komplexverbindungen anzunehmen.

5. Aus der Größe des Extinktionskoeffizienten der wässrigen Lösungen im Vergleich mit der Extinktion der festen Stoffe wird die Zahl der Leuchtzentren im Leuchtstoffkristall bestimmt. Der Sn-Gehalt ergibt sich zu 10^{-5} Mol.

6. Es wird der Versuch unternommen, eine Vorstellung über den Leuchtvorgang in den Sn-Halogenidleuchtstoffen zu gewinnen. Dies geschieht auf Grund einer Betrachtung der Erregungsspektren und der Emissionsspektren. Zu diesem Zweck werden die Emissionsspektren einer Reihe von Leuchtstoffen hinsichtlich ihrer Form

und ihrer spektralen Lage ausgemessen. Auf Grund der Uebereinstimmung der Emissionsspektren der Leuchtstoffe in Hinsicht auf ihre Form, ihre spektrale Lage und deren Verschiebung nach langen Wellen in der Reihe Chlorid-Bromid-Jodid mit den von Polanyi untersuchten Emissionsspektren bei der Reaktion gasförmiger Sn-Tetrahalogenide mit Alkalimetalldämpfen läßt sich der Leuchtvorgang in den kristallinen Leuchtstoffen im Sinne einer Oxydations-Reduktionserscheinung erklären.

Die Arbeit wurde mit Genehmigung von Herrn Direktor Dr. K. Mey in der Versuchsabteilung der Osram Komm.-Ges., Werk A, Berlin ausgeführt.

Ich danke Herrn Direktor Dr. E. Friederich für die wertvollen Ratschläge bei der Vollendung dieser Arbeit. In ganz besonderem Maße fühle ich mich Frl. Dr. M. Hüniger für die ständige Unterstützung und Beratung bei der Anfertigung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. H.A. Stuart und Herrn Prof. Dr. E. Tiede für die freundliche Uebernahme des Referates.

Schrifttumsverzeichnis.

1.)	P. Lenard	Hdb. Experimental-Phys. 23^{I}, S.90 u. 201
2.)	R. Tomascheck	Phy.i.regelm.Berichten 2 (1934), 33
3.)	A. Schleede	Naturwiss. 14 (1926), 586
4.)	H. Tiede u. Weiß	Ber.Dtsch.Chem.Ges. 65 (1932), 364
5.)	A. Smekal	Verh.d.Dtsch.Phys.Ges. 6 (1925), 50 u. 52
6.)	N. Riehl	Ann. Phys. 29 (1937), 636
7.)	R. Schenck	Naturwiss. 25 (1937), 260
8.)	H. Fromherz u. W. Menschick	Zs. Phys. Chem. B 3 (1929), 1
	H. Fromherz u. Kun-Hou-Lih	Zs. Phys. Chem. A 153 (1929), 321
	H. Fromherz	Zs. Phys. 68 (1931), 233
9.)	R. Hilsch	Zs. Phys. 44 (1927), 860
10.)	M. Forro	Zs. Phys. 58 (1929), 613
11.)	A. Smakula	Zs. Phys. 45 (1927), 1
12.)	Mac-Mahon	Zs. Phys. 52 (1928), 336
13.)	M. Forro	Zs. Phys. 56 (1929), 235
14.)	H. Seifert	Fortschr. Mineral. Kristall. u. Petrogr. 22 (1937), Nr. 3, 375
15.)	G. Heyne u. M. Schön	Angew. Chem. (1936), 784
16.)	H. v. Halban, G. Kortüm u. B. Szigeti	Zs. Elektrochem. 42 (1936), 628
17.)	G. Kortüm	Angew. Chem. 50 (1937), 193
18.)	C. Leiss	Zs. Phys. 34 (1925), 106 69 (1931), 678
19.)	J.C.M. Brentano	Nature 108 (1921), 532
20.)	W. Deck	Helv. Phys. Acta 11 (1938), 32

21.) W. Daene u. W. Hubmann	AEG-Mitteilungen (1937), Nr. 10, 1
22.) G. Scheibe	Ber.Dtsch.Chem.Ges. 57 (1924), 1330
23.) H. v. Halban u. K.Siedentopf	Zs. Phys. Chem. 100 (1922), 208
24.) H. Fromherz	Zs. Phys. Chem. B 1 (1928), 320
25.) Kyropoulos	Zs. anorgan. Chem. 156 (1926), 308
26.) N.D. Smith	Physical Review 49 (1936), 349
27.) E. Fischer	Zs. techn. Phys. 5 (1927), 336
28.) N. Riehl	Ann. Phys. 29 (1937), 648
29.) H. Bäckström	Naturwiss. 21 (1933), 251
30.) Ornstein, Moll u. Burger	"Objektive Spektralphotometrie" Verlag Vieweg, S. 51
31.) M. Prytz	Zs. anorgan. Chem. 172 (1928), 147
32.) H. Fromherz	Zs. Phys. Chem. A 178 (1936) 29
33.) H. Fromherz	Zs. Phys. 68 (1931), 241
34.) M. Polanyi u. G. Schay siehe auch G. Schay	Zs. Phys. 47 (1928), 814 Fortschr.d.Chemie 21 (1931/32), 74
35.) R. Hilsch u. R.W. Pohl	Zs. Phys. 57 (1929), 145

Lebenslauf.

Ich wurde am 29. Oktober 1909 als Sohn des Berginspektors Otto Rudolph in Königshütte O/S geboren. Von 1915 bis 1918 besuchte ich die Volksschule, anschließend das Realgymnasium zu Tarnowitz O/S. Im Jahre 1922 siedelte ich nach Berlin über und kam an die Humboldt-Schule zu Berlin-Tegel, wo ich Ostern 1929 die Reifeprüfung bestand. Im Anschluß daran widmete ich mich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, an der ich bis zum Wintersemester 1933 immatrikuliert war, dem Studium der Physik und Chemie.

Während meines Studiums war ich zeitweise als Werkstudent in Industrielaboratorien beschäftigt. Seit 1934 bin ich in der Versuchsabteilung der Osram Komm.-Ges. Werk A, Berlin tätig.

Herstellung: VDI-Verlag GmbH, Berlin NW 7